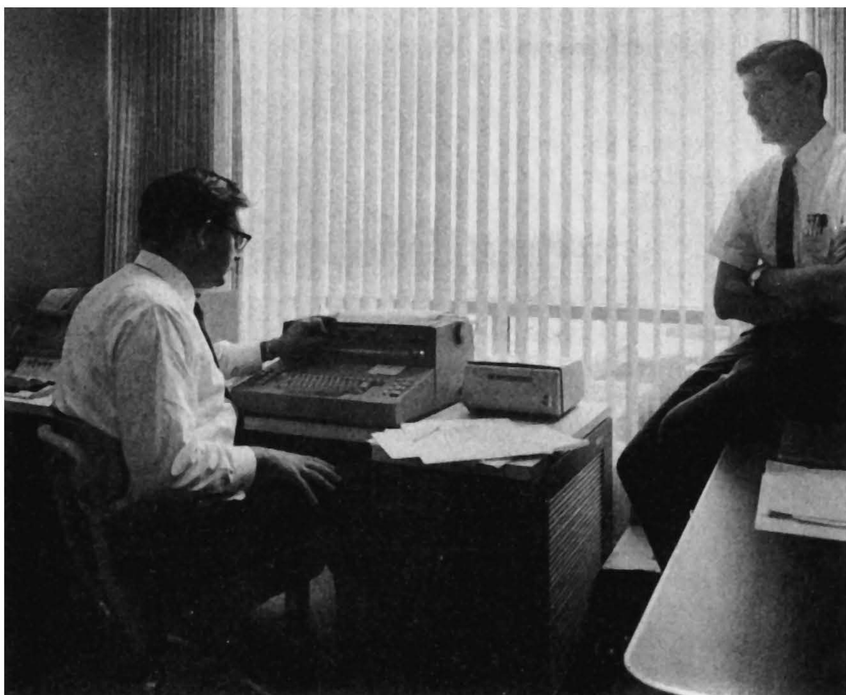
CÁLCULO DE BALANCES DE MATERIA Y ENERGÍA

ERNEST J. HENLEY / EDWARD M. ROSEN

EDITORIAL REVERTÉ



En la Monsanto Company los ingenieros tratan problemas complejos ayudados por una red conversacional de calculadores. Este sistema permite la sucesiva obtención de soluciones en la propia oficina de los ingenieros, además del desarrollo normal de los trabajos en la sala del ordenador.

CÁLCULO DE BALANCES DE MATERIA Y ENERGÍA

(Métodos manuales y empleo de máquinas calculadoras)

Ernest J. Henley
UNIVERSIDAD DE HOUSTON

Edward M. Rosen
MONSANTO COMPANY



EDITORIAL
REVERTÉ

Barcelona · Bogotá · Buenos Aires · México

Título de la obra original:
Material and Energy Balance Computations

Edición original en lengua inglesa publicada por
John Wiley & Sons, Inc., New York

Edición en papel:
© Editorial Reverté, S. A., 1973
ISBN: 978-84-291-7228-7

Edición e-book (PDF):
© Editorial Reverté, S. A., 2021
ISBN: 978-84-291-9176-9

Versión española coordinada y traducida por:
Dr. Fidel Mato Vázquez
Catedrático de Química Técnica
de la Universidad de Valladolid

Propiedad de:
EDITORIAL REVERTÉ, S. A.
Loreto, 13-15. Local B
Tel: (34) 93 419 33 36
08029 Barcelona. España
reverte@reverte.com
www.reverte.com

765

A Harriet y Howard

Prefacio

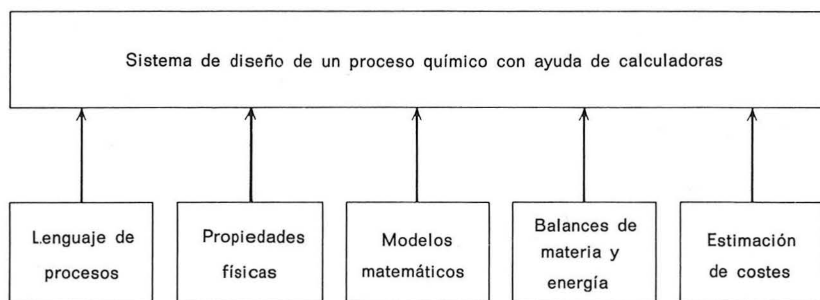
La ansiedad es, en gran parte, el resultado de tratar de resolver los problemas de hoy con métodos o conceptos de anteayer. Marshall McLuhan.

Para los que hemos estudiado antes de la segunda guerra mundial, o inmediatamente después de ella, los últimos veinte años nos parecen con frecuencia una sucesión ininterrumpida de grandes revoluciones. Han sido realmente años ansiosos. Las operaciones básicas han dado paso a las teorías de transporte; los cursos sobre procesos básicos son substituidos por cursos de cinética; la termodinámica estadística está, por lo menos en parte, reemplazando a la termodinámica macroscópica; las técnicas de diferencias finitas y el empleo de máquinas calculadoras comprenden una parte importante de los cursos de absorción, extracción y destilación; se enseña control y optimización en vez de la economía y el diseño de plantas a la «vieja usanza».

Una visión retrospectiva pone de manifiesto que estos cambios, por más revolucionarios que puedan parecer, tienen en realidad una génesis académica y evolutiva. En la actualidad se está produciendo una revolución mucho más fundamental, tanto desde el punto de vista de la enseñanza como de la industria: la disponibilidad de las modernas máquinas calculadoras de alta velocidad para el tratamiento y utilización de información está produciendo algo más que un mero «impacto» sobre la enseñanza y la práctica de la ingeniería. En 1968 se estaban utilizando en Estados Unidos unas cincuenta mil máquinas calculadoras con un coste total superior a 20 mil millones de dólares. Además, cada año se construyen de 10 a 15 mil nuevas calculadoras. Es

evidente que estas máquinas han de originar un cambio drástico en los sistemas ingenieriles, tal como ha ocurrido con los sistemas de inventario de los grandes almacenes. Según A. N. Whitehead, «los principales avances de la civilización se deben a procesos que casi hacen sucumbir a las sociedades en las que se producen».

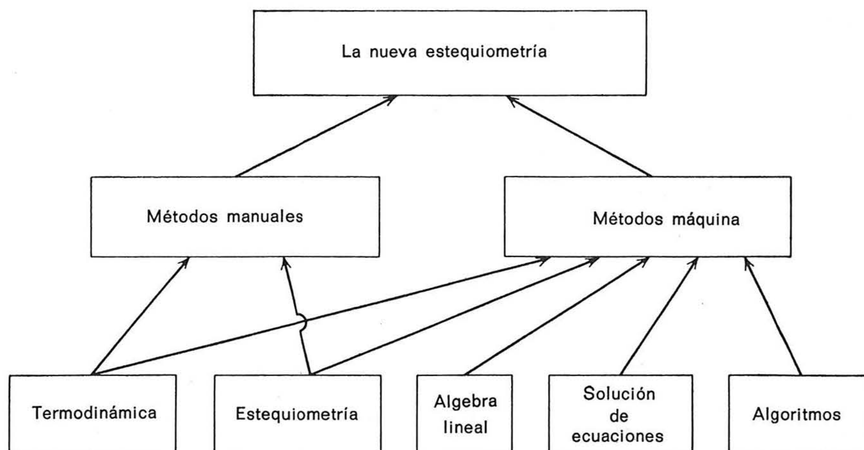
En el pasado la enseñanza de la ingeniería ha sido sobre todo un proceso fragmentado de especialidades. De acuerdo con McLuhan, toda la institución educativa se caracteriza porque «la información es escasa pero ordenada y estructurada en forma de modelos, temas y sistemas fragmentados». Los estudiantes se quejan de la complejidad y los educadores están tratando de encontrar una unificación; las calculadoras ofrecen una oportunidad de satisfacer a ambos.



Consideremos, por ejemplo, los elementos del sistema de diseño de un proceso químico con ayuda de una máquina calculadora que se presenta a continuación. Con excepción del bloque correspondiente al lenguaje del proceso, los demás elementos son idénticos a los utilizados antes del empleo de calculadoras. En realidad, tanto en este caso como en la estructura del bloque de construcción (que se presenta después) para el diseño y estimación de costes de columnas de rectificación, existe una diferencia importante. Para poder utilizar este sistema, cada *«disciplina académica» —estequiometría, termodinámica, cálculos de etapas— tiene que estar organizada en función de su compatibilidad con un programa ejecutivo de control. El almacenamiento y extracción de información, así como los adecuados algoritmos y métodos numéricos, constituyen de esta forma una parte integral de cada «disciplina académica».*

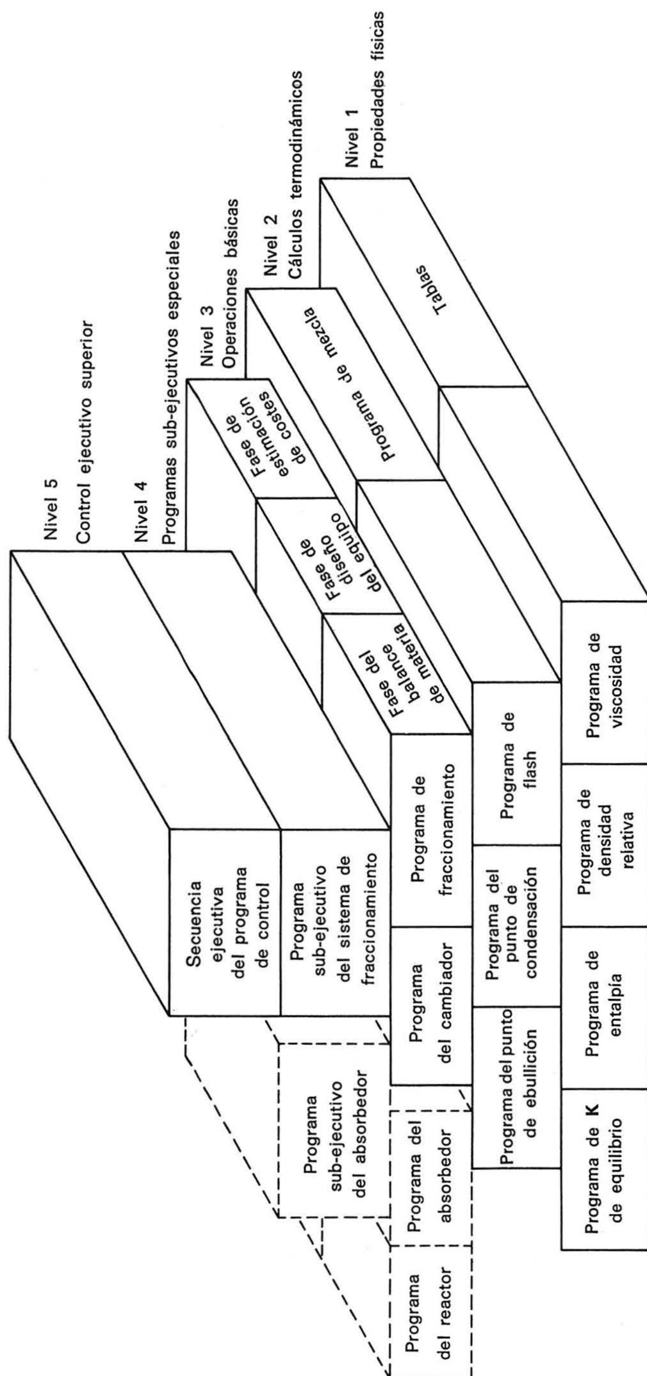
Este punto de vista se expresa de nuevo en el siguiente diagrama, que representa los elementos de la «nueva estequiometría». Lo que nosotros llamamos nueva estequiometría comprende tanto métodos manuales como el empleo de máquinas calculadoras. Los métodos manuales están en la línea establecida por Hougen y Watson en los años 1940, línea que todavía es seguida en muchas instituciones de enseñanza. El nuevo bloque denominado métodos máquina se basa en los mismos elementos que los bloques del método manual pero, además, requiere el conocimiento del empleo de máquinas calculadoras, desarrollo de algoritmos, y álgebra lineal, que citando a Rutherford Aris, «es el lenguaje propio de la estequiometría».

Ésta es, por tanto, la orientación del presente libro. Hemos desarrollado un curso de estequiometría y termodinámica de un año de duración, teniendo en cuenta que los estudiantes han de estar capacitados para saber cómo los balances de materia y energía se transforman en componentes integrales de los sistemas de diseño con ayuda de máquinas calculadoras, que están asumiendo una parte importante y creciente de nuestra existencia profesional. Sin embargo, hemos procurado no perder de vista los métodos tradicionales. Nos damos cuenta que en el libro existe más material del que normalmente puede ser abordado en un curso anual. Una buena parte del mismo se ha incluido para adaptarse a la gran variedad de materias que se estudian en los cursos de carácter introductorio.



El libro está algo fragmentado en el sentido de que hay una clara separación entre los capítulos que tratan de los métodos manuales y los correspondientes al empleo de calculadoras. En realidad, un profesor que no esté satisfecho con el texto de estequiometría que utiliza, podría reemplazarlo por este libro siempre que se limite a los capítulos 1, 2, 3, 4, 6 y 7. En general, hemos resistido la tentación de organizar los problemas de estos capítulos en términos de algoritmos y formatos de calculadoras. Los capítulos 5, 8 y 9 comprenden los elementos esenciales del empleo de máquinas calculadoras en la «nueva estequiometría» e informan al lector de alguna de las fronteras de conocimiento en este campo.

Algunas formas de organización de este libro llamarán la atención del lector. Debido a la naturaleza avanzada de algunos temas, así como a la falta de libros y artículos de revista complementarios, se han incluido unos apéndices relativamente amplios con referencias y comentarios. Estos apéndices reflejan, en parte, nuestro criterio


Nivel 5
Control ejecutivo superior
Nivel 4
Programas sub-ejecutivos especiales
Nivel 3
Operaciones básicas
Nivel 2
Cálculos termodinámicos
Nivel 1
Propiedades físicas
Secuencia ejecutiva del programa de control
Programa sub-ejecutivo del sistema de fraccionamiento
Programa sub-ejecutivo del absorbedor
Fase del balance de materia
Fase de diseño del equipo
Fase de estimación de costes
Programa de fraccionamiento
Programa del cambiador
Programa del absorbedor
Programa del reactor
Programa de mezcla
Programa de flash
Programa del punto de condensación
Programa del punto de ebullición
Tablas
Programa de viscosidad
Programa de densidad relativa
Programa de entalpía
Programa de K de equilibrio

personal en relación con las notas al pie de página y los comentarios que se incluyen en el texto. En el Apéndice E se incluyen cuatro programas de cálculo. Uno de ellos es un programa IBM; los demás han sido seleccionados específicamente como aplicaciones del balance de materia y energía en general y para este libro en particular. La rutina Marquardt, así como otros programas, representan adiciones útiles para cualquier biblioteca de un centro de cálculo. Los programas se utilizaron con las calculadoras IBM 360/65 y SDS SIGMA 7. Muchos otros programas utilizados en la resolución de los ejemplos están disponibles en la Universidad de Houston.

La existencia de solamente 26 letras en el alfabeto ha creado, desde tiempo inmemorial, problemas de nomenclatura en los escritos científicos; nuestro caso tampoco ha sido, por supuesto, una excepción. Hemos tratado de utilizar una nomenclatura consistente; sin embargo, para evitar confusiones debido a la reutilización de símbolos, se ha incluido en cada capítulo una sección de nomenclatura.

Queremos expresar nuestra gratitud a muchas personas que han revisado diversas partes del manuscrito y nos han proporcionado críticas y sugerencias muy valiosas; los profesores D. Rudd, de la Universidad de Wisconsin; C. Judson King, de la Universidad de California; M. Denn, de la Universidad de Delaware; C. Dryden, de la Universidad del Estado de Ohio, así como los profesores F. Worley, D. Loss y W. Prengle, de la Universidad de Houston.

Douglas Jantz nos ha prestado una valiosa asistencia en la comprobación de los cálculos y corrección de pruebas. Este trabajo ha sido subvencionado por el Projet Themis en virtud del contrato ONR N00014-68-A-0151.

Houston, Texas *Ernest J. Henley*

St. Louis, Missouri *Edward M. Rosen*

Indice analítico

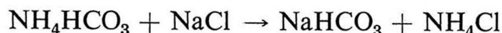
PARTE II. PRINCIPIOS GENERALES

Prólogo

Los logros alcanzados por el hombre en la transformación de materiales, relativamente poco útiles, en productos químicos de gran utilidad pertenecen a dos grandes períodos: las eras preingenieril e ingenieril. Industrias de la cal, vidrio, cerámica, pigmentos, jabón y cuero se han desarrollado empíricamente en la era preingenieril, que, desde el punto de vista práctico, comienza con la Revolución industrial, a mediados del siglo XVIII. Esta revolución, que adquirió su mayor impulso a partir del desarrollo de la máquina de vapor, se caracteriza también por el descubrimiento de principios fisicoquímicos tan importantes como las leyes de termodinámica y de acción de masas. El paso de la era preingenieril a la ingenieril se puede seguir a través de la historia de dos procesos cuyo desarrollo alcanza a las dos eras: los procesos Solvay y Haber.

EL PROCESO SOLVAY

La manufactura de carbonato sódico por el proceso Solvay se basa en la doble descomposición del bicarbonato amónico:



$$NH_4HCO_3 + NaCl \rightarrow NaHCO_3 + NH_4Cl$$

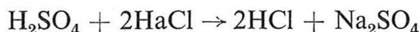
El bicarbonato amónico se genera mediante la absorción de CO_2 en amoniaco, el cual se recupera haciendo recuperar el cloruro amónico con cal. Por consiguiente, las materias primas son cal y sal común, el producto es carbonato sódico, y como subproducto se obtiene $CaCl_2$.

Las posibilidades de la reacción eran ya conocidas en 1822, y en 1837 John Thom fabricaba por este procedimiento carbonato sódico en pequeña escala. Entre 1837 y 1863 fracasaron por lo menos nueve instalaciones que intentaron utilizar

este proceso, debido a que el éxito del mismo depende fundamentalmente de la completa recuperación y recirculación del amoniaco, que es más caro que el producto. Este problema, junto con otros de la ingeniería química relacionados con el proceso del carbonato sódico, vía amoniaco, fueron resueltos por Ernest Solvay, quien, en compañía de su hermano Alfred, construyó una fábrica en Couillet (Bélgica), que comenzó a funcionar en 1865. W. K. Lewis describió así los logros que, como ingeniero químico, consiguió Solvay:

> El éxito de Solvay fue un acontecimiento ingenieril de la máxima importancia. En primer lugar, llevó a cabo una reacción reversible basándose en los efectos de la acción de masas. Con este fin tuvo que desarrollar un tipo de horno de cal capaz de lograr una elevada concentración de dióxido de carbono en el gas que sale del horno. Después, tuvo que diseñar el equipo para la descomposición del bicarbonato de sodio sólido en condiciones que le permitieran recuperar el CO_2 desprendido con un rendimiento elevado y relativamente poco diluido con aire. También hubo de construir un reactor de presión con un eficaz contacto de líquido y gas en contracorriente. Además, desarrolló esta complicada combinación de medios para asegurar un adecuado efecto de acción de masas, seis años antes de que los químicos Guldberg y Waage descubrieran su famosa ley. En adición a todo esto tuvo que realizar un control independiente de la temperatura del líquido de precipitación y de su tiempo de permanencia en la zona de reacción. El amoniaco que, por ciclo, interviene en el proceso tiene un coste cinco veces superior al del producto final, de forma que fue preciso desarrollar un equipo en el que las pérdidas mecánicas de amoniaco fuesen despreciables y un proceso para recuperar el amoniaco con un rendimiento extraordinariamente elevado y a bajo coste. Todo esto representa una ingeniería de una calidad excepcional. Por otra parte, Solvay, un ingeniero civil, no realizó en solitario este tipo de trabajo; sin embargo, la ingeniería química, como profesión, no comienza en el siglo XIX.

Se entabló una intensa lucha económica entre Solvay y los fabricantes de sosa LeBlanc que entonces invadían el mercado. El proceso LeBlanc, que se basa en la reacción del sulfato sódico con cal, había prosperado desde 1822, y generalmente opera en unión de una planta de ácido sulfúrico, puesto que el sulfato sódico se obtiene por reacción de ácido sulfúrico con sal. Esta reacción



$$H_2SO_4 + 2HaCl \rightarrow 2HCl + Na_2SO_4$$

es de por sí de gran interés histórico para los estudiantes de ingeniería química, debido a que condujo al primer lecho de relleno para la absorción de gases, inventado por William Gossage en 1836, y que consiste en un lavador de gases formado por un relleno de coque, con el fin de controlar la descarga de HCl a la atmósfera. El problema de la polución por HCl era tal que dio lugar a que el Gobierno británico dictase en 1863 el Alkali Act, que restringía la descarga de ácido en el proceso LeBlanc a 0,13 g HCl/m^3.

El absorbedor de lecho de relleno no fue la única contribución de la industria LeBlanc a la ingeniería química. Se desarrolló un horno giratorio, que es el predecesor del moderno horno rotatorio, para sustituir al antiguo horno fijo operado a mano. El problema de formación de costras en el cristalizador de monohidrato se resolvió mediante rascadores giratorios, que constituye el prototipo de los modernos cambiadores de calor, cristalizadores y reactores de superficie rascada.

A pesar de estos brillantes avances ingenieriles, el viejo proceso LeBlanc tenía la desventaja fundamental de partir de materias primas más caras y, poco a poco, fue perdiendo terreno en competencia con el nuevo proceso Solvay. La competencia hizo descender el precio del carbonato sódico desde 13 a 4 libras por tonelada. En 1890 los intereses de la sosa LeBlanc en Inglaterra estaban representados por una única firma, la United Alkali Company, con 45 fábricas químicas y 3 plantas de sal, con el fin de mantener los precios del mercado. Pero esto no fue suficiente y, en 1916, cesó el proceso LeBlanc.

EL PROCESO HABER

El proceso Haber de amoniaco sintético está firmemente arraigado en la ciencia del siglo actual, y es el resultado de una brillante investigación fisicoquímica y una grandiosa inventiva ingenieril. En 1904, F. Haber y G. van Oordt publicaron el resultado de sus estudios sobre la formación de amoniaco en un tubo de porcelana utilizando un catalizador de hierro. Conseguían una concentración de 0,012 % de amoniaco a 1020 °C y, utilizando los mejores datos térmicos disponibles, calcularon las conversiones de equilibrio. La naturaleza aproximada de sus cálculos resulta evidente si se tiene en cuenta el hecho de que a 327 °C, para cuya temperatura se sabe hoy en día que la conversión de equilibrio es inferior a 2 %, ellos obtuvieron un valor de 8 %.

Este trabajo suscitó la atención del profesor W. Nernst, quien, juntamente con Jellinek y Jost, continuaron las investigaciones experimentales, y sobre todo, los estudios teóricos en relación con el teorema de Nernst del calor, que más tarde se transformaría en el tercer principio de termodinámica.

En 1907 los datos de equilibrio para el sistema amoniaco-hidrógeno-nitrógeno se habían establecido para un intervalo relativamente amplio de presiones y temperaturas, y Haber había ya investigado un importante número de catalizadores para la reacción. La comercialización del proceso solamente necesitaba la resolución de los problemas ingenieriles relacionados con el tratamiento de grandes cantidades de gases a presión y temperatura elevadas.

Ya en 1908 la Badische Anilin und Soda Fabrik tomó a su cargo la financiación del proceso Haber, y a finales de ese mismo año registraba la famosa patente de recirculación (Ger 235.421). Esta patente del proceso ingenieril describe la recirculación continua de los gases de reacción utilizando cambiadores de calor pero manteniendo siempre la misma presión. De esta forma, a pesar de las bajas conversiones de equilibrio, el amoniaco se puede separar continuamente y el proceso resulta económicamente atractivo. En 1909, Haber fue capaz de construir una pequeña planta piloto que producía 80 gramos de amoniaco por hora. En 1914 la B.A.S.F. puso en marcha el proceso Haber a escala industrial, un hecho que indudablemente aceleró la primera guerra mundial, ya que el amoniaco sintético era la única disponibilidad alemana de ácido nítrico necesario para la obtención de TNT. Veinte

años más tarde, « el judío Haber » fue conducido al exilio y muerto por el Tercer Reich.

EL PRESENTE DE LA INGENIERÍA QUÍMICA

Cada dos años la revista *Chemical Engineering* reconoce un sobresaliente logro tecnológico conseguido por el esfuerzo de un grupo de ingenieros químicos. La selección de los ganadores comienza con la nominación abierta de los contendientes y termina con una selección final por un comité de nueve personas compuesto por ingenieros químicos eminentes. El Kirkpatrick Chemical Engineering Achievement Award se concede tradicionalmente al desarrollo de un nuevo proceso para la obtención de un nuevo producto Sin embargo, la M. W. Kellogg Company recibió este galardón en 1967 en consideración a su proceso Haber para amoniaco « y la amplia tecnología realizada que ha permitido reducir a la mitad los costes de la fabricación de amoniaco. Los métodos de la Kellogg fueron evolutivos, pero sus efectos son revolucionarios ». Los éxitos del grupo Kellogg son representativos de la práctica actual de la ingeniería química. Gran parte de la descripción que sigue sobre los logros conseguidos, está tomada directamente de la reseña del citado premio publicada en *Chemical Engineering*, de 20 noviembre de 1967. El diagrama de flujo se representa en la Fig. 1.

Fig. 1 Proceso de síntesis de amoniaco de alta capacidad de la M. W. Kellogg Company, utilizando compresores centrífugos.

« Los ingenieros y científicos de la Kellogg decidieron tomar como punto de partida el análisis del proceso básico desde el punto de vista global de la inversión total de capital y el consumo de energía por unidad de producto, en vez del camino habitual de optimizar las etapas individuales del proceso. El óptimo de las etapas del proceso o el equipo no siempre se suma para dar lugar a un óptimo del proceso total.

» El análisis de la Kellogg sobre los principales factores responsables del coste demostraron claramente que la presión era la variable clave determinante. Pero esta variable tenía que interpretarse en función de (1) el equipo necesario para producir la compresión, y (2) su efecto sobre el tamaño del equipo, sobre las operaciones básicas de ingeniería química, y sobre el rendimiento del proceso.

» La síntesis del amoniaco ha sido históricamente un proceso de alta presión. El proceso Haber original operaba a 200 atm, y algunos procesos comerciales hasta 1000 atm. Los ingenieros de la Kellogg llegaron a la conclusión de que se obtendría una gran economía desarrollando un diseño basado en realizar toda la compresión que se necesita con compresores centrífugos movidos por turbinas de vapor. Posteriores estudios demostraron que con este sistema la economía óptima se consigue para una presión de síntesis más baja.

» La práctica convencional consistía en utilizar compresores alternativos acoplados a motores eléctricos o máquinas de gas. Por tanto, el concepto de compresión centrífuga requería el desarrollo del diseño de un proceso radicalmente nuevo en el que distintas operaciones básicas habrían de efectuarse en condiciones no empleadas anteriormente.

» El resultado de este enfoque del problema fue el diseño de un proceso de elevada capacidad en el que las presiones para el proceso y la energía del sistema han alcanzado el menor coste neto posible de manufactura. Las presiones de reformado y síntesis son tales que la compresión del gas de síntesis se puede realizar en un compresor de dos etapas y permiten la utilización de un sistema de refrigeración atmosférica para el amoniaco.

» La presión del vapor de agua en el sistema de energía está económicamente diseñada para mover las turbinas, y se utiliza un vapor de escape que suministra el calor necesario para el proceso. »

ANÁLISIS DEL MODELO MATEMÁTICO MEDIANTE CALCULADORAS

« Para desarrollar su nuevo diseño, los ingenieros de Kellogg partieron del método convencional de diseño para el reformado con vapor, que está basado en un modelo que utiliza una reacción química global. La firma desarrolló un modelo matemático teórico que describe completamente el fenómeno de reformado en función de la cinética de las reacciones químicas simultáneas, la transmisión de calor y transferencia de materia. Este modelo se programó para ser utilizado con una calculadora digital y, acoplándolo con los datos procedentes de la planta piloto y de los experimentos de campo, se determinaron los parámetros del modelo.

» El modelo matemático proporcionó un preciso y poderoso método para predecir el funcionamiento del reformador. Puesto que el modelo matemático tenía incorporados los conceptos fundamentales de cinética química y transferencia de calor y materia, podía tener en cuenta correctamente los efectos de semejanza y cambio de escala, de acuerdo con los datos de la planta piloto. El diseño del reformador que resultó era digno de gran confianza y de operación muy sencilla.

» El diseño del reformador Kellogg es único en dos aspectos. El primero de ellos es la integración de la combustión con la cinética y la transmisión de calor del proceso; el segundo de ellos es la disposición de la suspensión y el multitubo del reformador.

» El gran conocimiento de la cinética del proceso y de la transmisión de calor que se obtuvo a partir del modelo matemático y los datos experimentales permitieron a los ingenieros diseñar un horno con velocidades espaciales excepcionalmente elevadas y diámetro de los tubos catalíticos muy pequeño, lo que dio lugar a una mejor transmisión de calor, menor temperatura de los tubos metálicos y mínimo peso de los costosos tubos del reformador. El diseño también permite una ordenación sencilla de la combustión con todos los quemadores en la bóveda del horno, en vez de la disposición convencional, en la que se localizan múltiples quemadores a lo largo del tubo del reformador. »



Fig. 2 Una planta de amoniaco de 970 Tm/día, de Imperial Chemical Industries Ltd., Billingham Works, Inglaterra. Cortesía de M. W. Kellogg Company.

MEJORAS EN LOS HORNOS INTERNOS

« El nuevo multitubo y la disposición de la suspensión permite una fácil acomodación dentro del cuerpo del horno, lo cual simplifica mucho la conexión externa a temperatura elevada, del reformador secundario. La disposición interna multitubular elimina las pérdidas de calor y la infiltración de aire que resulta inevitable en las múltiples penetraciones del recinto del horno.

» Los tubos individuales pueden expansionarse independientemente mientras que el resto queda adecuadamente protegido en el caso de que se deteriore localmente el catalizador y aparezcan puntos calientes.

» Los quemadores, localizados en la bóveda del horno, calientan los tubos del reformador desde ambos lados, estando los tubos dispuestos en hileras paralelas. La alimentación, consistente en una mezcla de vapor de agua e hidrocarburo precalentados, entra en los tubos, rellenos con el catalizador, por encima de la bóveda del horno, desciende a través de los tubos, y se recoge cerca de la parte inferior. Los gases ascienden posteriormente a través de tubos de descarga hasta la parte superior de la bóveda del horno. Los gases de combustión descienden por el horno y se recogen a través de conductos de ladrillo situados en la solera. »

REDISEÑO DE LA SECCIÓN DE SÍNTESIS

« Kellogg ha rediseñado completamente toda la sección de síntesis para operación a presión relativamente baja, con el fin de integrarla en la concepción de una gran planta de amoniaco. La presión de síntesis se estableció en un valor que permite utilizar refrigeración atmosférica de amoniaco, es capaz de alcanzar la presión del gas de síntesis en un compresor centrífugo de dos etapas (la clave de la viabilidad del proceso) y facilita la compresión de los vapores de recirculación procedentes del almacenamiento del producto.

» Estas restricciones exigen un nuevo diseño del convertidor de síntesis, basado en el principio de lecho múltiple, para lo cual se modificó convenientemente el tipo de reactor original de Kellogg. Entre las cuestiones a las que hubieron de responder los diseñadores figuran las siguientes:

» 1. ¿Cuáles son las constantes adecuadas para la ecuación de velocidad d reacción.

» 2. ¿Cómo han de efectuarse los cálculos para estudiar la repercusión económica de los distintos parámetros?

» 3. ¿Cómo diseñar un convertidor complejo de 3 m de diámetro que opera a 135 atm?

» Las condiciones de operación del convertidor que finalmente seleccionaron los ingenieros, basadas en el estudio del modelo matemático, requerían innovaciones en el diseño. La principal fue el aumento del volumen del catalizador debido a la

elevada capacidad de la planta y a la gran reducción experimentada por la presión de síntesis del amoniaco (la presión de síntesis y el volumen de catalizador son inversamente proporcionales). »

DISEÑO MECÁNICO DEL CONVERTIDOR

« El principal problema era de orden mecánico. Los convertidores convencionales utilizan una carcasa de presión, con las partes interiores totalmente separables. En una planta convencional, la carga o renovación del catalizador, así como el mantenimiento de las partes interiores, requiere que toda la parte interior del convertidor pueda separarse mediante una superestructura situada encima del reactor.

» Los ingenieros de Kellogg consideraron que, si no totalmente impracticable, resultaba al menos difícil adoptar los fundamentos del diseño del convertidor convencional para las nuevas condiciones seleccionadas. El problema más importante consistía en diseñar una abertura del tamaño de todo el diámetro, para poder separar el soporte del catalizador contenido en un recipiente de 3 m de diámetro y que ha de soportar hasta 230 atm. Desde luego sería posible utilizar muchos pequeños convertidores en paralelo, pero los costes de los tubos y las válvulas resultarían excesivos, independientemente de los grandes problemas de operación.

» El convertidor Kellogg tiene una carcasa de presión con las partes interiores permanentemente instaladas. El cambiador de calor de la alimentación forma parte de este sistema interior pero puede retirarse separadamente sin alterar el soporte del catalizador ni la carcasa de presión. Un equipo móvil puede manipular el ligero cambiador de calor, de forma que el diseño suprime la superestructura convencional.

» Aunque el diseño del convertidor se basa en conceptos conocidos, incluyendo un recipiente de presión refrigerado exteriormente y una disposición interna que opera a temperatura elevada y que está expuesta a una presión diferencial, las partes internas no separables requieren nuevas técnicas para: carga y descarga de las zonas con lecho catalítico, separadas por zonas de refrigeración; selección de materiales para eliminar totalmente o minimizar los fallos mecánicos; disposición de accesos adecuados para la inspección.

» En el diseño final del convertidor se han incorporado:

» 1. Combinación de una carcasa exterior de presión, de acero al carbono, con un soporte interior del catalizador de acero inoxidable que opera a temperatura elevada.

» 2. Provisión de movimiento libre entre los componentes para acomodarse a las expansiones térmicas.

» 3. Acceso para inspección del soporte del catalizador y el recipiente exterior.

» 4. Mezcla eficaz del gas frío con el flujo de la corriente principal entre las zonas del lecho catalítico.

» 5. Cambiador de calor accesible y separable.

» 6. Examen y ensayo no destructivo del soporte del catalizador antes de su instalación en el recipiente.

» Aunque los ingenieros de Kellogg reconocieron el efecto que la baja presión de síntesis tendría sobre el volumen de catalizador (y, por tanto, sobre el volumen del reactor), encontraron que las ventajas de la baja presión compensan con creces el incremento de la cantidad de catalizador.

» Descubrieron que el sistema de compresión centrífuga era posible para presiones inferiores a 300 atm. Al mismo tiempo, encontraron que la potencia necesaria variaba poco para presiones comprendidas entre 120 y 320 atm, mientras que el volumen de catalizador, para la baja presión, era tres veces mayor que para el proceso a la presión más elevada.

» Sin embargo, los ingenieros determinaron también que el peso (no el tamaño) de la carcasa del convertidor estaba relativamente poco afectado por el valor de la presión. Si bien era más grande a presiones bajas, la resistencia mecánica necesaria era menor, y el peso, que es una mejor medida del coste que el tamaño, se mantenía del mismo orden de magnitud. »

MEJORAS ECONÓMICAS EN LA RECUPERACIÓN DE ENERGÍA

« Las mejoras introducidas en el reformador y el convertidor de síntesis han contribuido sustancialmente al éxito del proyecto Kellogg, pero la clave de la mejora económica del mismo es la energía global del sistema.

» Este sistema recupera el calor del proceso a la temperatura más elevada posible con el fin de suministrar la energía necesaria para operar la planta. Esto depende de una íntima integración de las presiones del proceso, las necesidades de vapor del mismo, la disposición del compresor y su sistema de accionamiento.

» La producción de amoniaco mediante reformado con vapor de agua del gas natural requiere un almacenaje para alimentación del orden de 5,4 millones de kcal/Tm de producto. Se necesita además una energía adicional del orden de 2 millones de kcal/Tm para la operación del reformador, generación de vapor, eliminación de CO_2, etc., y de 850 a 950 hp-h/Tm para el funcionamiento del compresor.

» El coste de la alimentación es invariable, pero el proceso Kellogg ha reducido el coste de combustible y energía en un 57,5 % desde 1962. Sobre la misma base, para un coste de la alimentación de 4,20 $/Tm, el coste de combustible y energía pasó de 6,40 $/Tm en 1962 a 2,72 $/Tm en 1965.

» En el mismo período, Kellogg disminuyó la inversión de capital fijo de 49 $ a 35 $/Tm-año.

» La mejora más importante consiste en la combinación del proceso y los ciclos de energía motriz para formar un único sistema coordinado que recupera la energía del proceso en forma de vapor de alta presión y utiliza este vapor para accionar la

turbina de potencia y utiliza el vapor de escape de media y baja presión para el proceso.

» Los balances de materia y calor definen las necesidades de alimentación y combustible entre límites estrechos. La energía de compresión, en cambio, depende mucho del tipo de máquina utilizada. De los distintos tipos de máquinas consideradas por Kellogg, la turbina de gas de ciclo abierto era la más cara, 2 $/Tm de producto, mientras que la más barata era la turbina de vapor, con solamente 0,52 $/Tm.

» No se tomaron en consideración, ya desde el principio, los motores eléctricos, que producen un coste doble que cualquier otro tipo de máquina, así como tampoco las máquinas de gas, que si bien son eficaces resultan de construcción y mantenimiento costosos. Sin embargo, estos dos tipos de máquinas han sido aceptadas por la industria durante décadas.

» El elevado coste y la incomodidad de los engranajes de reducción, que habría que utilizar para acoplar las turbinas a compresores alternativos, hacen evidente la elección de los compresores centrífugos, aunque resulten algo menos eficaces. Esta elección constituye otro ejemplo de no aceptar el óptimo en las partes para conseguir un rendimiento óptimo en el todo.

» En la fabricación de una tonelada de amoniaco se disipan a los alrededores del orden de 3,9 millones de kilocalorías, una parte de las cuales se pueden recuperar a temperatura elevada. Kellog aumentó la utilización de combustible desde el valor mínimo de 2,2 millones de Kcal/Tm hasta 3,6 millones de Kcal/Tm, aumentando de esta forma la energía total disponible a 4,8 millones de Kcal/Tm. Los ingenieros desarrollaron entonces un diagrama de flujo en el que unos 1,5 millones de Kcal de este «calor residual» era utilizable por encima de 370 °C, y otro millón de Kcal se podían utilizar por encima de 120 °C. El calor disponible a una temperatura inferior a 120 °C se aprovecha para precalentar el agua de la caldera de vapor.

» En conjunto, el proceso Kellogg, que utiliza compresores centrífugos acoplados a turbinas de vapor, permite utilizar aproximadamente 2,5 millones de kcal/Tm de producto a una temperatura adecuada para generar los 900 hp-h que se necesitan para fabricar una tonelada de amoniaco. »

SISTEMA DE RECUPERACIÓN DEL CALOR RESIDUAL

« Con el fin de generar el vapor de alta presión que se necesita para la turbina, los ingenieros de Kellogg utilizan el "calor residual" contenido en el gas rico en hidrógeno procedente del reformador secundario, que está de 27 a 34 atm y aproximadamente 980 °C.

» El valor más conveniente de la presión del vapor de agua es bien conocido en la industria en general, pero no para las industrias de proceso químico. La experiencia existente no se podía aplicar directamente y los ingenieros de Kellogg tuvieron que diseñar un tipo especial de caldera que soportase las severas condiciones

de operación. El resultado fue una caldera tipo "bayoneta", consistente en un tubo dentro de otro, donde el agua fluye hacia abajo en el tubo interior (la bayoneta) y asciende por el espacio anular comprendido entre la bayoneta y el tubo exterior (la vaina).

» Kellogg recurrió nuevamente a un modelo matemático programado con una calculadora para predecir el comportamiento no estacionario, investigar las condiciones de quemado, y efectuar el análisis de pulsación para reducir el ruido y la vibración en el sistema de generación de vapor.

» El sistema de vapor de alta presión es el corazón del sistema de energía, que a su vez es la clave económica del proceso. El calor residual genera vapor de agua a una presión adecuada para mover las turbinas, cuyo vapor de escape se utiliza posteriormente en el proceso. Para la alta presión, el sistema alcanza un rendimiento de casi 100 % en la conversión del incremento de energía en trabajo útil.

» Para el diseño del sistema la restricción controlante era la presión de escape de la turbina, que los ingenieros han de mantener al nivel adecuado de acuerdo con las necesidades del proceso y que permita, al mismo tiempo, acoplar la presión del proceso con la presión del compresor. Cuanto mayor es la relación entre la presión de entrada y la presión de escape mayor es el trabajo retirado del vapor, pero los estudios de Kellogg demostraron que la relación más conveniente estaba entre 2,5 y 3. De acuerdo con esto se fijó la presión de generación del vapor.

» Los ingenieros de Kellogg también abordaron con éxito el elevar el nivel energético del calor disponible procedente de la reacción de formación de amoniaco y, de esta forma, aportaron más calor para la generación de vapor. La mejora solamente requirió una sencilla variación del diseño, pero el efecto fue importante. Se recuperaron unos 23 millones de kcal/h a la temperatura de saturación del agua que alimenta la caldera.

» Para conseguir las notables mejoras en el reformado, síntesis, compresión y conservación de energía fue preciso introducir las correspondientes, aunque no espectaculares, mejoras en la operación de las unidades auxiliares.

» Por ejemplo, Kellogg desarrolló su propio proceso para la hidrodesulfuración de nafta, utilizando un catalizador de molibdato de cobalto. La firma considera que su proceso separa más azufre que cualquier otro desulfurador de nafta a escala comercial, asegurando así una larga vida de los catalizadores de reformado que son muy sensibles al azufre.

» El agua de alimentación para la caldera ha de ser tratada para conseguir los más elevados niveles de pureza que son frecuentes en las industrias de proceso químico, donde una gran parte de agua se recupera en forma de condensado. Una planta Kellogg de 1000 Tm/día, consume cerca de 1,5 m^3/min de agua. Las plantas de tratamiento, que son mayores que las anteriormente utilizadas en las industrias de proceso químico, purifican el agua hasta que el total de sólidos disueltos es de 0,10 ppm.»

TÉCNICA DE CONVERSIÓN DEL GAS DE AGUA

« Una nueva técnica Kellogg de conversión del gas de agua, que combina un catalizador de conversión a baja temperatura formando una secuencia determinada con otros catalizadores, separa prácticamente todo el monóxido de carbono existente en la corriente del gas de síntesis. El sistema elimina el dióxido de carbono intermedio mediante una etapa de absorción, y evita el envenenamiento del catalizador por el azufre.

» Una ventaja substancial de la compresión centrífuga es que permite eliminar un compresor adicional de recirculación. El elevado flujo y la baja presión diferencial se obtienen gracias a la última etapa del compresor de síntesis, reduciendo así grandemente los costes del compresor de recirculación. »

EL INGENIERO DEL FUTURO

Ernest L. Buckley, en su *Master Plan for Engineering Education in the State of Texas*, describe en la siguiente forma el ingeniero del futuro:

« La última meta del programa de educación es la preparación de una persona, con una formación amplia, para aceptar finalmente la compleja responsabilidad de la dirección profesional. Para cumplir este requerimiento es preciso desarrollar un nuevo tipo de ingeniero, superior al ingeniero práctico y al investigador.

» No tiene que estar estrechamente orientado hacia la investigación ni ser un especialista muy concreto. Ha de ser un hombre de capacidad superior y amplio conocimiento. Conocerá con alguna amplitud y profundidad las principales ramas de la tecnología y la ciencia aplicada. Será capaz de comunicarse inteligentemente con cualquier estrato de la profesión ingenieril. Tendrá la capacidad técnica para comprender los logros y penetrar en las dificultades tanto de la investigación tecnológica como del diseño detallado.

» Este tipo de hombre penetrará eventualmente en todos los niveles de las organizaciones tecnológicas de la industria y del gobierno, y las actividades diarias de estas organizaciones girarán alrededor de él. Proporcionará la amplia base de conocimiento común que se necesita para restablecer una medida de unidad orgánica dentro de un grupo complejo y que cultiva múltiples disciplinas.

» Más tarde o más temprano habrá que implantar un curso especial para la formación de este hombre, y diferirá en aspectos esenciales de la educación tecnológica o científica de hoy en día. Su educación tendrá algo de enciclopédico o práctica médica. Tendrá bastante del sacrificio personal y de la demanda de disciplina que se impone a un estudiante de medicina. Tendrá importancia primordial la adquisición de cierto conocimiento de cada una de las importantes ramas de la tecnología de la misma forma que un doctor en medicina tiene un cierto grado de competencia en medicina general. El trabajo para adquirir el amplio conocimiento que necesita será en cierto modo penoso, de la misma forma que la anatomía y la

farmacología son impuestas a un estudiante de medicina. Su educación le diferenciará de un científico o un investigador, de la misma forma que la educación médica distingue entre un médico y un fisiólogo.

» Responderá a esta obligación de comunicarse con otros que se dedican a diferentes ramas de la tecnología, de la misma forma que los doctores en medicina de ramas muy distintas pueden entenderse cuanto lo necesitan, debido a que han sido educuados para que así ocurra. Esta educación durará alrededor de ocho años y estará proyectada en forma de un aprendizaje de alto nivel, en una forma análoga al internado de un estudiante de medicina. Su educación estará dirigida hacia la síntesis creativa desde el punto de vista global de todo el proyecto. Debe aprender analizando casos históricos de proyectos gigantes lo mismo que un estudiante de medicina aprende el cuerpo humano. Llamaremos a este hombre ingeniero director o simplemente doctor en ingeniería. Es el ingeniero del mañana, un hombre profesional en el sentido más estricto. Él será el guardián de la meta constante del arte ingenieril para concebir, diseñar y elaborar artículos y sistemas de utilización práctica para la sociedad. Será el hombre de este calibre el que pueda dar coherencia tecnológica a la industria gigantesca y a los complejos gubernamentales con vistas al futuro. »

PARTE I

Introducción

Hace sesenta años, la ingeniería química era un 99 % de arte y un 1 % de ciencia.

O. A. Hougen *

Es imposible sobreestimar la importancia del ingeniero en la sociedad moderna. Buena ingeniería quiere decir poder tecnológico. La potencia tecnológica crea estabilidad política y libertad, en vez de hambre y enfermedad. Por desgracia, también ha originado explotación política y económica. En el siglo XV Europa fue capaz de saquear, colonizar y conquistar, basándose pura y simplemente en la potencia tecnológica. Desde la mitad del siglo XX asistimos a un fenómeno inverso: se hacen esfuerzos masivos por las naciones occidentales para utilizar la tecnología en beneficio de los países subdesarrollados.

« La ingeniería — para citar a Glenn T. Seaborg, Premio Nobel de química y actual presidente de la Comisión de Energía Atómica de los Estados Unidos — tiene sus propias satisfacciones y puede ser fascinante; es una "caza mayor" y la apuesta puede ser muy elevada. Es decididamente un esfuerzo competitivo en el que todo el mundo pretende capitalizar cualquier nuevo conocimiento o descubrimiento científico.

» ... Hemos de reconocer que el ingeniero químico es quien convierte los descubrimientos en realidades comerciales. Él nos ha proporcionado el medio para adquirir la actual abundancia de materiales químicos. Sin él no dispondríamos de plásticos, resinas, gasolinas de elevado índice de octano, etc. El ingeniero químico tiene la especial satisfacción de ver el fin de su trabajo en un producto o aplicación real, y, si tiene éxito, su recompensa puede ser muy grande. »

* *The Chemical Engineer*, **191,** CE 222 (1965).

1/ El ingeniero químico

La constitución del Instituto Americano de Ingenieros Químicos, de 1954, define la ingeniería química como « ... la aplicación de los principios de las ciencias físicas, juntamente con los principios de economía y relaciones humanas, a campos que pertenecen de una forma directa al proceso o los aparatos, mediante los cuales se trata la materia para efectuar un cambio de estado, del contenido de energía o de composición ».

Esta definición es equivalente al simple enunciado de que « un ingeniero químico es una persona que trabaja para la industria química en un problema ingenieril ». Para aclarar ambas definiciones es necesario (*a*) establecer qué es lo que se entiende por industria química y (*b*) enumerar los distintos problemas con los que un ingeniero químico puede tener que enfrentarse.

1.1 LA INDUSTRIA DE PROCESO QUÍMICO

La industria de procesos está relacionada con el tratamiento de la materia para efectuar un cambio de estado y del contenido de energía, así como cambios de composición debidos a reacciones químicas. Consideremos el ejemplo de la Figura 1.1-1, que representa un proceso de obtención de butadieno, una importante materia prima para la manufactura de caucho sintético. El butadieno se puede sin tetizar deshidrogenando butano a temperatuas elevadas en presencia de un catalizador de cromo y alúmina. El hidrógeno es un producto de la reacción y el butileno es uno de los subproductos.

El butano, que ha sido precalentado aproximadamente a 540 °C, se hace pasar a través del reactor, para, inmediatamente después, enfriarlo bruscamente mediante una corriente de aceite frío. El precalentamiento es necesario debido a que la reac-

Fig. 1.1-1 Proceso para la obtención de butadieno ($C_4H_{10} \rightarrow CH_2 = CHCH = CH_2 + 2\ H_2$).

ción es endotérmica y, por tanto, es preciso adicionar calor. El precalentamiento se lleva a cabo calentando primeramente el butano en un horno y mezclándolo después con vapor de agua a 1300 °C, que actúa simultáneamente como manantial de calor y como diluyente. En el reactor se alcanza una conversión del orden del 30 % de butano a butadieno. El aceite de enfriamiento es necesario para prevenir posteriores reacciones que pueden dar lugar a subproductos. El aceite de refrigeración se retira de los productos gaseosos en el tanque de separación y se recircula a la torre de enfriamiento que está equipada con un sistema de refrigeración. Los productos menos volátiles (butano, butadieno y butenos) se absorben en un hidrocarburo líquido. Los gases no absorbidos (hidrógeno principalmente) se utilizan como combustible. El hidrocarburo absorbente se calienta posteriormente en el desorbedor, donde se vaporizan el butadieno, que es relativamente volátil, el buteno que se obtiene como subproducto y el butano que no ha reaccionado, haciendo retornar el hidrocarburo no volátil al absorbedor. El butadieno se separa de los demás componentes por extracción con disolventes, debido a que es preferentemente disuelto por el furfurol. El butano y los butenos se recirculan, y el butadieno y el furfurol se separan por destilación. La extracción con disolventes se utiliza debido a que la proximidad de las temperaturas de ebullición dificulta la separación directa de la mezcla de productos por destilación: el 1-buteno hierve a — 6,2 °C, el butadieno a — 4,5 °C y el isobuteno a — 6,7 °C.

La inspección del diagrama del flujo indica que solamente en una de las numerosas etapas de fabricación interviene una reacción química. Sin embargo, se observa que en *cada* etapa del proceso hay un cambio de estado, del contenido de energía o de la composición de una corriente multicomponente que consiste en una mezcla de productos químicos. Por tanto, una refinería de petróleo, que separa una mezcla de un crudo de petróleo en alquitrán y distintas fracciones de gasolinas por destilación, deberá considerarse como una planta química y ser fundamentalmente diseñada, operada y dirigida por ingenieros químicos, aún cuando, de hecho, no ocurran transformaciones químicas.

En muchas industrias los productos se fabrican en etapas en las que intervienen reacciones químicas y/o separaciones de corrientes multicomponentes. El horno de Siemens-Martin es un reactor químico complejo que frecuentemente es diseñado y construido por ingenieros químicos. Lo mismo ocurre con el digestor de una planta de pasta de papel. La competencia y las exigencias del consumidor obligan continuamente a industrias tales como las del acero y el papel a mejorar la calidad de sus productos y a utilizar totalmente los subproductos. Puesto que esto solamente se puede conseguir por procesos químicos, las industrias papelera y siderúrgica se parecen mucho a las industrias químicas, y, con frecuencia se clasifican como tales.

1.2 PRODUCTOS DE LA INDUSTRIA QUÍMICA

Las 13500 plantas de la industria química norteamericana dan lugar a una producción cuyo valor es superior a 35 mil millones de dólares al año. Ocupa el segundo lugar, después de la industria del transporte. La industria química ha crecido un 30 % desde 1947, que corresponde a cuatro veces la velocidad media de crecimiento de todas las industrias manufactureras. A pesar de la fuerte inversión de capital por persona empleada, que es del orden de 25000 $, es la más competitiva de todas las industrias manufactureras del mundo. En los Estados Unidos, 84 compañías fabrican ácido sulfúrico, 21 compañías independientes hacen metanol y 230 producen plásticos.

En la Tabla 1.2-1 se da una relación de los principales productos cuyas ventas netas son superiores a 100 millones de dólares. A esta lista podrían añadirse otros productos procedentes de materiales naturales, tales como gasolina, madera, hierro y aluminio.

Tal vez la faceta más sobresaliente de la industria química sea la intensa competencia de los productos, engendrada por la multiplicidad y diversidad de los mismos. No solamente los químicos y los ingenieros químicos, sino también los consumidores, distinguen facilmente los jerseys hechos de orlón, acrilón, nilón, dynel o creslan. El principal interés se centra sobre nuevos productos, en una carrera interminable. Como consecuencia de esto, la investigación juega un papel fundamental en la industria; en la actualidad existen unos 1642 investigadores por cada 10 000 empleados en trabajos de producción, y el 40,2 % de todos los científicos e ingenieros empleados en las industrias de proceso se dedican a investigación y desarrollo.

TABLA 1.2-1

Productos de la industria química (1962)	Millones de dólares
Cosméticos	2250
Detergentes y jabones	325
Drogas y medicamentos	600
Colorantes y tintas	225
Fertilizantes	1339
Aditivos de gasolinas	320
Aditivos de aceites lubricantes	175
Pinturas, barnices y lacas	1800
Pesticidas y productos químicos agrícolas	350
Plásticos y resinas	2000
Fibras sintéticas	1608
Caucho sintético	800

1.3 ORGANIZACIÓN DE UNA INVESTIGACIÓN INDUSTRIAL Y UN PROYECTO DE DESARROLLO

En la Fig. 1.3-1 se presenta un esquema del conjunto de posibles etapas a seguir en la comercialización de un nuevo producto químico.

Un proyecto puede tener su origen en una nueva necesidad del mercado o en un nuevo producto químico o proceso descubiertos en los laboratorios de investigación de la empresa. En cualquier caso, las posibilidades del nuevo proceso han de evaluarse en función de los medios financieros de la compañía, posición en el mercado, y posibilidades técnicas. La decisión de continuar adelante no se puede tomar a la ligera; así, por ejemplo, la compañía Du Pont tardó 10 años e invirtió 27 millones de dólares en el desarrollo del nilón.

Si la evaluación preliminar es favorable, se inician las investigaciones sobre el producto, el proceso y el mercado. Cuando las investigaciones del proceso han alcanzado un punto en el que se han establecido las condiciones y procedimientos de fabricación, se construye una planta piloto. El objetivo de la planta piloto es (*a*) obtener datos ingenieriles para el diseño de una planta de mayor escala y/o la planta de producción, y (*b*) producir suficientes cantidades de producto para su evaluación comercial y el desarrollo de las ventas. De cada diez proyectos, unos siete se abandonan por falta de incentivos económicos o por dificultades técnicas, aun después de haber sido construida la planta piloto. Una justificación de las plantas piloto se ha descrito con la siguiente frase: « Perder dinero en pequeña escala para ganarlo en gran escala ».

1.4 EL INGENIERO QUÍMICO EN LA INDUSTRIA

Un ingeniero químico puede ejercer su profesión en cualquiera de los grupos

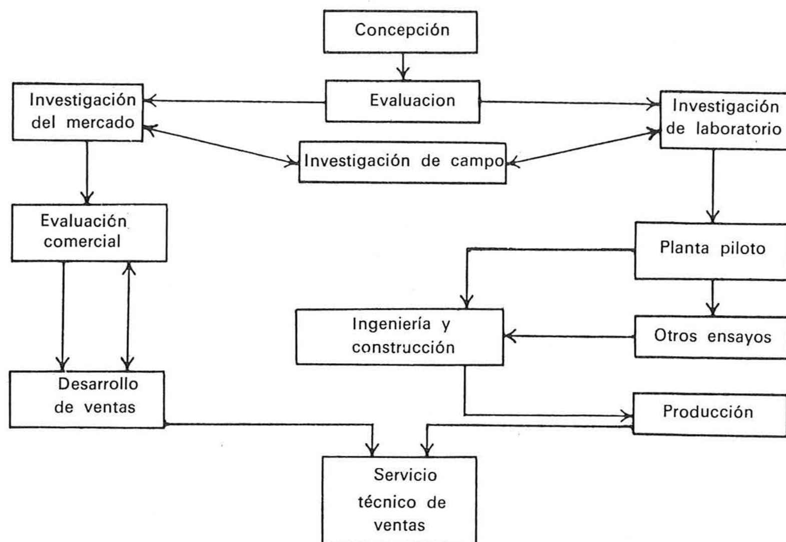


Fig. 1.3-1 Etapas de la investigación industrial y desarrollo de un proceso.

que se indican en la Fig. 1.3-1. Su trabajo puede clasificarse en la siguiente forma:

(*a*) *Investigación.* La investigación en ingeniería química puede' ser fundamental, operacional o de proceso. La investigación fundamental en ingeniería química es realizada con frecuencia por quimicofísicos, físicos o matemáticos.

La investigación operacional está fundamentalmente orientada hacia la ampliación del conocimiento (aunque no necesariamente de los fundamentos) de los fenómenos generales; por ejemplo, una gran compañía química puede mantener un pequeño grupo para ensayar y correlacionar los parámetros de diseño de cambiadores de calor. Es evidente que esto no constituye una investigación fundamental, pero, en cambio, es menos aplicada que la investigación de proceso.

La investigación de proceso intenta desarrollar y mejorar los métodos para la fabricación de productos químicos concretos. De una forma general, intenta mejorar las condiciones de operación para llevar a cabo una reacción química o una separación.

Es obvio que en el amplio campo de la investigación en ingeniería química pueden trabajar personas con conocimientos y formación muy diferente.

b) *Desarrollo de procesos.* Esta actividad se centra generalmente en la planta piloto. Consiste esencialmente en trasladar los datos de temperatura, presión y económicos, obtenidos en la investigación de proceso, en parámetros de fabricación.

La función ingenieril de la planta piloto consiste en ensayar los materiales y recoger datos para poder diseñar la gran planta de producción.

c) *Diseño del proceso y diseño de la planta.* El diseño del proceso trata del desarrollo de un diagrama de flujo del proceso que los ingenieros del diseño de la planta transforman en especificaciones muy concretas. El equipo que realiza el diseño de la planta, a diferencia del grupo de diseño del proceso, que consta casi exclusivamente de ingenieros químicos, incluye ingenieros civiles, mecánicos y eléctricos.

d) *Construcción.* En la construcción en sí intervienen muy pocos ingenieros químicos. De hecho, solamente una o dos de las mayores compañías poseen medios propios de construcción y solamente unas pocas dirigen el diseño de sus propias plantas. Estas tareas las realizan generalmente firmas ingenieriles especializadas en el diseño y construcción y de esta forma poseen suficiente trabajo para mantener equipos de personas competentes y con experiencia.

e) *Producción.* Además del mantenimiento, adquisición, normalización y problemas generales de operación, los ingenieros químicos de la planta se ocupan con frecuencia en mejoras y expansiones del proceso.

f) *Ventas.* La investigación de mercados, evaluación comercial, desarrollo de ventas y servicio técnico son funciones típicas de ventas. La cantidad de servicio técnico y ayuda en desarrollo de las ventas que las principales compañías químicas proporcionan a los consumidores es asombroso. Por ejemplo, un fabricante de colchones que desea construir su propio material de uretano necesario, encontrará alguna de las grandes compañías químicas que fabrican isocianatos dispuesta a suministrarle las formulaciones necesarias y aun a diseñar su planta y ayudarle a ponerla en funcionamiento.

Es evidente que la industria química emplea a muchas clases de personas de distinta formación técnica. Un ingeniero interesado en control automático y matemáticas aplicadas será un miembro valioso para un grupo, aun cuando no sepa química ni tenga intención de aprenderla. Por supuesto que es muy dudoso que este hombre pueda llegar a ser el presidente de la compañía.

1.5 EL INGENIERO QUÍMICO Y EL GOBIERNO

No cabe duda que la profesión de ingeniero químico no puede completarse sin mencionar brevemente a la mayor empresa del país: el Gobierno Federal. Por ejemplo, se ha estimado que el 70 % de los científicos, y más del 80 % de los ingenieros eléctricos del país trabajan para el gobierno o en proyectos patrocinados por el gobierno. El tanto por ciento de los ingenieros químicos así empleados es algo menor, pero está aumentando rápidamente. Puesto que la gran mayoría d

ingenieros químicos que están directa o indirectamente relacionados con el gobierno cobran sus salarios de los 22 mil millones de dólares del presupuesto federal para investigación y desarrollo, el porcentaje de ingenieros que realizan trabajos de investigación para el gobierno es mayor que para la industria.

1.6 EL INGENIERO QUÍMICO Y LAS CALCULADORAS

Con la aparición de las calculadoras de alta velocidad, los ingenieros químicos comenzaron a explorar nuevos caminos de utilización de esta importante nueva herramienta. El papel que desempeña en el trabajo del ingeniero adquiere una gran variedad de formas. Algunos ingenieros se especializan totalmente en un intento de aplicar las calculadoras a los problemas de ingeniería química. Sin embargo, otros encuentran en ellas solamente una ayuda en algunas pocas situaciones especiales. Los problemas iniciales de comunicación y acceso a las calculadoras originaron una considerable dificultad.

A partir de este entusiasmo inicial, y algún escepticismo ocasional, ha surgido un lento pero continuo aprecio de las calculadoras como un medio poderoso cuando se utilizan adecuadamente. Los cambios introducidos en el lenguaje de las calculadoras y en los sistemas tienden a orientar al ingeniero químico cada vez más hacia la utilización de las mismas. Esta tendencia indudablemente ha de continuar en el futuro.

2/ sistemas de unidades

Las unidades ingenieriles componen una verdadera torre de Babel. Además de la ya tradicional confusión engendrada por la utilización de las relaciones masa-fuerza y masa-peso, los modernos ingenieros han de enfrentarse con dificultades análogas procedentes de los sistemas usados en las industrias nuclear, aeroespacial y de conversión de energía. En total se pueden formular catorce sistemas de unidades (seis mecánicos y ocho eléctricos) a partir de las magnitudes fundamentales: longitud, masa, tiempo, capacidad específica de inducción eléctrica y permeabilidad magnética. Afortunadamente no todos estos sistemas son de uso corriente.

La influencia de las unidades depende de los procedimientos de cálculo, así como de la naturaleza de las relaciones entre las variables físicas. En el segundo caso, su significado procede del sistema físico que las describe, mientras que en el primero describen una variable física con referencia a una cierta cantidad que se toma como unidad. Un ejemplo de una variable natural es la relación entre la velocidad de un objeto y la velocidad del sonido (el número de Mach). Una variable sustancial o física puede ser una unidad de medida tal como la pulgada.

2.1 RELACIÓN FÍSICA ENTRE UNIDADES

Acostumbramos definir unas unidades en función de otras; así, por ejemplo, el volumen en función de la longitud, y la velocidad y la aceleración en función de la longitud y el tiempo. Análogamente, trabajo, energía, viscosidad y masa se pueden definir en función de longitud, tiempo y otra unidad adicional tal como fuerza. Las unidades de masa, densidad y densidad relativa, por ejemplo, se deducen de una forma más conveniente en función de longitud, tiempo y masa. Por consi-

guiente, fuerza, longitud y tiempo, o bien masa, longitud y tiempo se pueden utilizar como unidades primarias.

Para determinar las unidades de termodinámica y transmisión de calor, que no tienen equivalentes en mecánica, como ocurre con el calor específico, se necesita otra unidad, y la elección más conveniente es la temperatura. Para definir variables eléctricas se necesita además una unidad de carga eléctrica así como un claro enunciado con respecto a la permeabilidad y la capacidad de inducción del espacio libre.

2.2 NATURALEZA MATEMÁTICA DE LAS UNIDADES

Si se considera una variable física como el producto de un número por la unidad, la unidad adquiere la naturaleza de una entidad matemática y puede considerarse como un número de tamaño variable. Los tamaños de un conjunto consistente de unidades son independientes. La velocidad, por ejemplo, es la distancia recorrida en la unidad de tiempo. Por consiguiente, el recorrido de una unidad durante la unidad de tiempo da lugar a una unidad de velocidad. De acuerdo con este concepto, sería inconsistente escribir

$$\text{velocidad} = \mathscr{V} = 60 \frac{\text{distancia en pies}}{\text{tiempo en segundos}} \tag{2.2-1}$$

La Ec. 2.2-1, que expresa la velocidad* en ft/min, no debe de considerarse como normal. De hecho, esto implica que la velocidad es proporcional a pies por segundo, en vez de ser igual a esto. En realidad, el signo igual está fuera de lugar en la Ecuación (2.2-1) y en la (2.2-2), que expresa las equivalencias de presión

$$1 \text{ atm} = 760 \text{ mm Hg} = 29{,}92 \text{ in Hg} = 33{,}89 \text{ ft } H_2O \text{ (a } 0\,°\text{C)}$$
$$= \frac{0 \text{ lb}_f}{\text{in}^2} \text{ (manométricas)} = \frac{14{,}696 \text{ lb}_f}{\text{in}^2} \text{ (absolutas)} \tag{2.2-2}$$

En la Ec. (2.2-2) el signo igual quiere indicar « se transforma en ».

2.3 CONVERSIÓN DE UNIDADES

La técnica más simple de conversión es multiplicar el número que se desea convertir por un factor de conversión adimensional adecuadamente elegido. La operación es equivalente a multiplicar por la unidad, es decir,

$$12 \text{ in} = 1 \text{ ft} \quad \text{o bien} \quad \frac{12 \text{ in}}{\text{ft}} = 1 \tag{2.3-1}$$

* NOTA DEL TRADUCTOR: Damos a continuación los significados de las abreviaturas de las unidades inglesas que se emplean en este texto:

ft = pie
lb = libra
in = pulgada
psi = libras por pulgada cuadrada
sec = segundo = seg = s
psia = presión absoluta
psig = presión manométrica

Para convertir 5 ft a pulgadas, se escribe

$$\frac{5\text{ ft}}{}\left|\frac{12\text{ in}}{\text{ft}}\right. = 60\text{ in} \quad (2.3\text{-}2)$$

En la Tabla 2.3-1 y en el Apéndice D-1 se dan algunos factores de conversión que resultan útiles.

TABLA 2.3-1
SELECCIÓN DE EQUIVALENTES DIMENSIONALES

Longitud	1 m = 3,28083 ft = 39,37 in
	1 cm = 10^{-2} m = 0,3937 in = 0,032808 ft
	1 mm = 10^{-3} m
	1 micrón (μ) = 10^{-6} m
	1 angstrom (Å) = 10^{-10} m
Tiempo	1 h = 3600 seg = 60 min
	1 milisegundo = 10^{-3} seg
	1 microsegundo (μ seg) = 10^{-6} seg
	1 nanosegundo (nseg) = 10^{-9} seg
Masa	1 kg = 1000 g = 2,2046 lb_m = 6,8521 × 10^{-2} slugs
	1 slug = 1 (lb_f × seg^2)/ft = 32,174 lb_m
Fuerza	1 newton = 1 (kg)(m)/seg^2
	1 dina = 1 (g)(cm)/seg^2
	1 lb_f = 4,448 × 10^5 dinas = 4,448 newtones
Energía	1 julio = 1 (kg)(m^2)/seg^2
	1 Btu = 778,16 ft-lb_f = 1,055 × 10^{-10} ergios = 0,252 Kcal
	1 cal = 4,184 julios
	1 kcal = 4184 julios
	1 erg = 1 (g)(cm^2)/seg^2
	1 eV = 1,602 × 10^{-19} julios
Potencia	1 watio = 1 (kg)(m^2)/seg^3 = julio/seg
	1 hp = 550 (ft)(lb_f)/sec
	1 hp = 2545 Btu/h
	1 kW = 1000 watios = 3415 Btu/h
Presión	1 atm = 14,696 lb_f/in^2 = 760 torr
	1 mm Hg = 0,01934 lb_f/in^2 = 1 torr
	1 dina/cm^2 = 145,04 × 10^{-7} lb_f/in^2
	1 bar = 14,504 lb_f/in^2 = 10^6 dinas/cm^2
	1 micrón (μ) = 10^{-6} m Hg = 10^{-3} mm Hg
Volumen	1 galón = 0,13368 ft^3
	1 litro = 1000,028 cm^3

EJEMPLO 2.3-1. El manómetro de mercurio de rama abierta, conectado a una tubería que conduce gas metano, según se representa en la Fig. 2.3-1, señala una

diferencia de presión de 2 pulgadas de mercurio. ¿Cuál es la presión en la conducción, expresada en milímetros de mercurio, pies de agua, presión absoluta (psia) y presión manométrica (psig)? La densidad del agua es 62,4 lb_m/ft^3, el peso específico del mercurio es 13,595 veces el del agua a la temperatura de la tubería y la presión atmosférica es de 760 mm Hg.

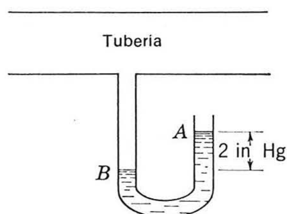


Fig. 2.3-1 Manómetro de rama abierta.

Solución. En el punto *A* la columna de mercurio está en comunicación con la atmósfera, de forma que en él la presión es de 760 mm Hg = 29,92 in Hg. En el punto *B* se supone que la presión es igual a la de la tubería, que es

$$760 \text{ mm Hg} + \frac{2 \text{ in Hg}}{} \left| \frac{2{,}54 \text{ cm}}{\text{in}} \right| \frac{10 \text{ mm}}{1 \text{ cm}} = 810.8 \text{ mm Hg}$$

Según (2.2-2),

$$760 \text{ mm Hg} = 33.89 \text{ ft } H_2O$$

Por tanto

$$\frac{810{,}8 \text{ mm Hg}}{} \left| \frac{33.89 \text{ ft } H_2O}{760 \text{ mm Hg}} \right. = 36{,}16 \text{ ft } H_2O$$

Otro método para obtener este valor consiste en tener en cuenta que el peso específico del mercurio es 13,595 veces el del agua. Por consiguiente, la columna de agua tendría que ser 13,595 veces más alta para ejercer la misma presión; es decir

$$\frac{810{,}8 \text{ mm Hg}}{} \left| \frac{13.595 \text{ mm } H_2O}{1 \text{ mm Hg}} \right| \frac{0{,}0032808 \text{ ft}}{\text{mm}} = 36{,}16 \text{ ft } H_2O$$

La relación entre presión manométrica y presión absoluta viene dada por

presión manométrica + presión atmosférica (barométrica) = presión absoluta

La presión absoluta es

$$\frac{36{,}16 \text{ ft } H_2O}{} \left| \frac{14{,}696 \text{ lb}_f/\text{in}^2}{33{,}89 \text{ ft } H_2O} \right. = 15{,}66 \text{ psia}$$

$$15{,}66 \text{ psia} - 14{,}696 \text{ psi (presión atmosférica)} = 0{,}96 \text{ psig.}$$

2.4 DIMENSIONES

Una dimensión es una unidad generalizada. Todo lo que se puede medir en unidades de tiempo tiene las dimensiones de tiempo, t. Análogamente, la longitud se mide en función de unidades que tienen la dimensión L y la masa en función de una unidad o dimensión de M. Se puede definir una nueva dimensión, tal como fuerza, en función de M, L y t, si se dispone de una ley física de la forma $F = \phi (M, L, t)$. Como sabemos, existe una ley de este tipo, la ley de Newton, según la cual, $F = ma$, de forma que

$$F = \frac{ML}{t^2} \tag{2.4-1}$$

Las variables naturales como el número de Mach son adimensionales y reciben el nombre de grupos adimensionales.

2.5 ECUACIONES DIMENSIONALES

La Ec. (2.2-1) es un ejemplo de una ecuación dimensional muy sencilla. $\mathscr{V} = 60$ (ft/seg) es correcta si se especifica que $\mathscr{V}$ tiene las unidades de ft/min y si todas las medidas de longitud y tiempo se hacen en pies y segundos. Si no se especifican las dimensiones de $\mathscr{V}$, la variable dependiente, la ecuación es incorrecta. Un ejemplo extremo de una ecuación dimensional es una expresión que ha de utilizarse para convertir la lectura de un aparato en una variable física, es decir, las unidades de una expresión, tal como 5 (lectura del medidor) = ft^3 h, están especificadas para todas las variables.

Un tipo de ecuación dimensional es una relación empírica que correlaciona datos. Un ejemplo lo constituye la ecuación de Palmer para la conductividad de líquidos:

$$k = 0{,}0947 \frac{c_p \rho (\rho / MW)^{1/3}}{\Delta H_v / T_b} \tag{2.5-1}$$

que correlaciona la conductividad calorífica de líquidos k, con el calor específico c_p, la densidad ρ, el peso molecular MW, la temperatura de ebullición T_b y el calor latente ΔH_v. Las unidades de c_p, ρ, ΔH_v, k y T_b no son arbitrarias ni la ecuación es dimensionalmente consistente. El valor de la constante 0,0947 depende de las dimensiones elegidas para cada una de las variables.

2.6 UNIDADES MECÁNICAS

En la práctica se utilizan diversos sistemas de unidades mecánicas, estando cada sistema definido por una serie de unidades adecuadas para describir los conceptos

y leyes físicas. En su forma más general, las leyes de la mecánica son (*a*) la segunda ley de Newton

$$F = kMa \tag{2.6-1}$$

donde k es una unidad que se puede tomar igual a la unidad o bien puede ajustarse su valor para que F sea numéricamente igual a M, y (*b*) la ley de la atracción gravitacional

$$F = k_g \frac{M_1 M_2}{R^2} \tag{2.6-2}$$

donde k_g es la constante de gravitación universal, y cuyo valor es $6{,}67 \times 10^{-11}$ m³/(kg-seg²). Los cuatro sistemas de unidades mecánicas de la Tabla 2.6-1 se han desarrollado utilizando la Ec. (2.6-1). Sin embargo, se podría haber utilizado la Ec. (2.6-2), tal como se indica en el Ejemplo 2.6-2.

En los sistemas MKS, CGS y FPS, se toman longitud, masa y tiempo como unidades primarias. La fuerza es una magnitud secundaria, cuyas dimensiones están fijadas por la segunda ley de Newton, tomando arbitrariamente el valor de la constante k igual a la unidad. La variable secundaria, aceleración, tiene las dimensiones de longitud/tiempo², de forma que la fuerza tendrá las dimensiones de (masa) (longitud)/tiempo². Puesto que estas combinaciones resultan engorrosas de utilizar se adoptan para ellas nombres especiales. Así, por ejemplo, la combinación kg-m/seg², recibe el nombre de newton.

En el sistema ingenieril absoluto (F, L, t), fuerza, longitud y tiempo son magnitudes fundamentales, k se toma arbitrariamente igual a la unidad, y la masa tiene las dimensiones de fuerza(longitud)/(tiempo²). El nombre de la correspondiente unidad de masa en el sistema inglés es el *slug*.

Las constantes de leyes físicas, como la de Newton, no son generalmente iguales a la unidad. Se pueden tomar arbitrariamente iguales a la unidad, como en los sistemas de unidades precedentes, o bien pueden determinarse experimentalmente. En el sistema ingenieril se toman longitud, masa, tiempo y fuerza como magnitudes primarias. La constante k se determina numéricamente, puesto que las escalas de fuerza y masa se eligen de tal forma que la masa de 1 lb es numéricamente igual a la fuerza de 1 lb al nivel del mar. El inverso de k se representa por g_c. En el sistema ingenieril inglés $g_c = 32{,}174$ ft-lb_m/(lb_f-seg²) y en el sistema ingenieril europeo $g_c = 9{,}8067$ m-kg_m/(kg_f-seg²). En los sistemas no ingenieriles $k = 1/g_c$ es igual a la unidad y adimensional.

EJEMPLO 2.6-1. Convertir una viscosidad de 2 poises = 2 g/(cm-seg) en la viscosidad equivalente expresada en (*a*) (lb_f)(h)/ft² (unidades ingenieriles), (*b*) lb_m/(ft-h) (unidades ingenieriles) y (*c*) (poundal) (h)/ft² (unidades FPS). Demostrar que

Tabla 2.6-1

Sistemas de unidades mecánicas

	Mks	Cgs	Fps	Ingenieril absoluto	Ingenieril	Dimensiones $L^a M^b t^c$ a	b	c	Ejemplo 2.6-2
Magnitudes primarias y sus unidades									
Longitud	Metro , m	Centímetro cm	Pie , ft	Pie , ft	Pie , ft	1	0	0	Metro —
Masa	Kilogramo , kg	Gramo, g	Libra masa , lb_m	—	Libra masa , lb_m	0	1	0	—
Tiempo	Segundo seg	Segundo, seg	Segundo, sec	Segundo, sec	Segundo, sec	0	0	1	Segundo
Fuerza	—	—	—	Libra fuerza , lb_f	Libra fuerza , lb_f	1	1	−2	—
Segunda ley de Newton, $F = (md\mathscr{V})/g_c dt$	$g_c = 1$ (elegido)	$g_c = 1$ (elegido)	$g_c = 1$ (elegido)	$g_c = 1$ (elegido)	$g_c = 32.174$ ft-lb_m/(lb_f-sec^2) (experimental)				$g_c = \frac{1}{2}, k_g = 1$
Magnitudes secundarias y sus unidades									
Fuerza	(kg)(m)/seg^2	(g)(cm)/seg^2	(lb_m)(ft)/sec^2	—	—	1	1	−2	m^4/$tiempo^2$
Masa	—	—	—	(lb_f)(sec^2)/ft	—	0	1	0	m^3/$tiempo^2$
Energía , $dW = F\, dX$	(kg)(m^2)/seg^2	(g)(cm^2)/seg^2	(lb_m)(ft^2)/sec^2	ft-lb_f	ft-lb_f	2	1	−2	m^4/$tiempo^2$
Potencia dW/dt	(kg)(m^2)/seg^3	(g)(cm^2)/seg^3	(lb_m)(ft^2)/sec^3	ft-lb_f/sec	ft-lb_f/sec	2	1	−3	m^4/$tiempo^3$
Otras denominaciones									
Fuerza	1 newton = 1 (kg)(m)/seg^2	1 dina = 1 (g)(cm)/seg^2	Poundal = (lb_m)(ft)/sec^2	—	—	1	1	−2	empuje = m^4/sec^4
Masa	—	—	—	1 slug = 1 (lb_f)(sec^2)/ft	—	0	1	0	trozo = m^3/sec^2
Energía	1 julio = 1 (kg)(m^2)/seg^2	1 ergio= 1 (g)(cm^2)/seg^2	—	—	—	2	1	−2	—
	1 julio = 1 newton-metro	1 erg = 1 dina-cm	—	—	—	—			—
Potencia	1 watio = 1 (kg)(m^2)/seg^3	—	—	—	—	2	1	−3	—
	1 watio = 1 julio/seg	—	—	—	—				—

estas cuatro formas de expresar la viscosidad son dimensionalmente equivalentes.

Solución.

(*a*) Viscosidad

$$= \frac{2\ \text{g}}{(\text{cm})(\text{seg})}\left|\frac{\text{lb}_m}{453{,}6\ \text{g}}\right|\frac{30{,}48\ \text{cm}}{\text{ft}}\left|\frac{3600\ \text{seg}}{\text{h}}\right|\frac{(\text{lb}_f)(\text{seg}^2)}{32{,}174\ (\text{lb}_m)(\text{ft})}\left|\frac{\text{h}^2}{(3600)^2\ \text{seg}^2}\right.$$

$$= 11{,}62 \times 10^{-7}\ \frac{(\text{lb}_f)(\text{h})}{\text{ft}^2}$$

(*b*) Viscosidad

$$= \frac{2\ \text{g}}{(\text{cm})(\text{seg})}\left|\frac{\text{lb}_m}{453{,}6\ \text{g}}\right|\frac{30{,}48\ \text{cm}}{\text{ft}}\left|\frac{3600\ \text{seg}}{\text{h}}\right. = 484\ \frac{\text{lb}_m}{(\text{ft})(\text{h})}$$

(*c*) Viscosidad

$$= 11{,}62 \times 10^{-7}\ \frac{(\text{lb}_f)(\text{h})}{\text{ft}^2}\left|\frac{32{,}174\ \text{poundals}}{\text{lb}_f}\right. = 3{,}74 \times 10^{-5}\ \frac{(\text{poundal})(\text{h})}{\text{ft}^2}$$

Utilizando la Tabla 2.6-1, se obtiene

$$\frac{\text{g}}{(\text{cm})(\text{seg})} = \frac{M}{Lt}$$

$$\frac{(\text{lb}_f)(\text{h})}{\text{ft}^2} = \frac{(LMt^{-2})(t)}{L^2} = \frac{M}{Lt}$$

$$\frac{(\text{poundal})(\text{h})}{\text{ft}^2} = \frac{(LMt^{-2})(t)}{L^2} = \frac{M}{Lt}$$

EJEMPLO 2.6-2. Construir un sistema de unidades en el que solamente se eligen metro y segundo como magnitudes primarias. Tanto fuerza como masa son magnitudes secundarias, estando sus dimensiones y unidades determinadas al tomar arbitrariamente la constante de la ley de Newton igual a 2 y la constante de la ley de gravitación igual a 1. En este sistema, dése a la unidad de fuerza el nombre de *empuje* y a la unidad de masa el de *trozo*. ¿Cuál es la equivalencia entre el kilogramo masa en el sistema MKS y el trozo?

Solución. Igualando la ley de gravitación y la ley de Newton con el fin de eliminar la fuerza, se obtiene para las unidades de masa,

$$F = 2Ma = \frac{MM}{R^2}$$

$$M = 2aR^2 = \frac{L^3}{t^2} \qquad (1)$$

Las dimensiones de la fuerza son

$$F = 2Ma = \frac{L^3}{t^2}\frac{L}{t^2} = \frac{L^4}{t^4} \tag{2}$$

La energía, trabajo y unidades equivalentes, figuran en la última columna de la Tabla 2.6-1.

Para establecer la correspondencia entre el kilogramo masa y el trozo, se calcula la aceleración impartida a dos masas de 1 kg cada una, separadas entre sí 1 m de distancia. Igualando $F = Ma$ y $F = k_g M^2/R^2$

$$a = \frac{k_g M}{R^2} = \frac{[6{,}67 \times 10^{-11}\ \text{m}^3/(\text{kg seg}^2)](1\ \text{kg})}{1\ \text{m}^2} = 6{,}67 \times 10^{-11}\ \text{m/seg}^2$$

Calculando M a partir de (1), se obtiene

$$M = (2)(6{,}67 \times 10^{-11}\ \text{m/seg}^2)(\text{m}^2) = 13{,}34 \times 10^{-11}\ \text{m}^3/\text{seg}^2$$

Por consiguiente,

$$1\ \text{kg} = 13{,}34 \times 10^{-11}\ \text{m}^3/\text{seg}^2 = 13{,}34 \times 10^{-11}\ \text{trozos.}$$

2.7 UNIDADES TERMODINÁMICAS

Las ecuaciones termodinámicas requieren una nueva unidad fundamental, la temperatura. En el sistema métrico, la base para el tamaño de la unidad de temperatura, el grado centígrado o Celsius, es el punto triple de agua que es 273,16 °C por encima del cero absoluto. El tamaño del grado Fahrenheit es 1,8 veces menor.

Las escalas de temperatura comúnmente utilizadas son la Kelvin (°K), Rankine (°R), Centígrada (°C) y Farenheit (°F).

$$°\text{K} = °\text{C} + 273{,}16 \qquad °\text{R} = °\text{F} + 460 \qquad °\text{F} = 1{,}8°\ \text{C} + 32 \tag{2.7-1}$$

Himmelblau construyó una tabla (Tabla 2.7-1) en la que se muestran las equivalencias entre las cuatro series de unidades en función del punto cero de cada una de ellas y las temperaturas de fusión y ebullición del agua.

Puesto que en numerosas ecuaciones ingenieriles intervienen diferencias de temperaturas (Δ), es preciso tener en cuenta que

$$\Delta°\ \text{C} = \Delta°\ \text{K} \quad \text{y} \quad \Delta°\ \text{F} = \Delta°\ \text{R}$$

y

$$\frac{\Delta°\ \text{C}}{\Delta°\ \text{F}} = \frac{\Delta°\ \text{K}}{\Delta°\ \text{R}} = 1{,}8$$

TABLA 2.7-1

212	672	373	100	Punto de ebullición del H_2O a 1 atm.
32	492	273	0	Punto de congelación del H_2O
0	460	255	−18	
−40	420	233	−40	°C = °F
−460	0	0	−273	0 absoluto
°F	°R	°K	°C	

2.8 UNIDADES ELÉCTRICAS

En electricidad es preciso elegir una unidad fundamental, además de las utilizadas en mecánica, debido a que es imposible medir una corriente eléctrica o magnética en función de longitud, masa y tiempo exclusivamente. Las complejidades adicionales se deben a la multiplicidad de ecuaciones y al hecho de que no todas las unidades o ecuaciones pueden tener una interpretación física.

En la Tabla D-12 del Apéndice D se representa la conversión de unidades eléctricas.

2.9 UNIDADES NUCLEARES

Cuando se trata con la radiación electromagnética o de partículas, es preciso caracterizar (1) la fuente o manantial de radiación, (2) la densidad de flujo y (3) el efecto de la densidad de flujo cuando la energía es absorbida por la materia. La fuente y la densidad de flujo se pueden relacionar directamente; sin embargo, el efecto de la radiación está fuertemente influido por el absorbedor y las condiciones específicas en las que se realiza el experimento.

1. *Fuentes de radiación.* Las fuentes de radiación atómica comprenden materiales radiactivos y máquinas de alto voltaje (aceleradores). La unidad más general-

mente utilizada para caracterizar un isótopo radiactivo es el curio, que se define como la cantidad de material radiactivo que experimenta $3{,}7 \times 10^{10}$ desintegraciones atómicas por segundo. Para especificar la potencia que genera una fuente isotópica es preciso conocer su esquema de degeneración así como su equivalencia en curios.

EJEMPLO 2.9-1. El generador termoeléctrico SNAP-8 produce una potencia de 80 watios. El generador utilizará como combustible Pu^{241} que tiene una vida media de 14 años y emite 4,91 MeV de partículas beta. Si el rendimiento de la utilización de la radiación es del 100 %, ¿cuántos (*a*) curios y (*b*) gramos de Pu^{241} se necesitan, si la actividad específica es de 3 curios/g?

Solución. Base: 80 watios de potencia de radiación. Utilizando los factores de conversión de la Tabla 2.9-1, se obtiene,

$$\frac{80\,\text{watios}}{}\left|\frac{10^7\,\text{ergios}}{(\text{seg})(\text{wat})}\right|\frac{\text{eV}}{1{,}6 \times 10^{-12}\text{ergios}}\left|\frac{\text{MeV}}{10^6\,\text{eV}}\right| = 50 \times 10^{13}\,\frac{\text{MeV}}{\text{seg}}$$

El número de curios será

$$= \frac{50 \times 10^{13}\,\text{MeV}}{\text{seg}}\left|\frac{(\text{seg})\,(\text{curio})}{3{,}7 \times 10^{10}\text{desintegraciones}}\right|\frac{\text{desintegraciones}}{4{,}91\,\text{MeV}}$$

$$= 2{,}76 \times 10^3\ \text{curios}$$

Gramos de Pu^{241}

$$= \frac{2{,}76 \times 10^3\ \text{curios}}{}\left|\frac{\text{g}}{3\,\text{curios}}\right. = 920\ \text{g}$$

Los aceleradores son algo más fáciles de caracterizar puesto que su potencia de salida generalmente se expresa como una corriente de radiación a un cierto voltaje. Así, un generador de Van de Graaff que suministra 15 miliamperios a 2 MeV tendrá una potencia de 30 kW.

2. *Densidad de flujo de radiación.* La intensidad de una fuente y su geometría determina la densidad de flujo. Una fuente puntual de un curio, a la distancia de 1 cm, daría lugar a una densidad de flujo de

$$3{,}7 \times 10^{10}\frac{\text{partículas}}{\text{seg}}\left|\frac{1}{4\,\pi R^2\text{cm}^2}\right. = 2{,}95 \times 10^9\,\frac{\text{partículas}}{(\text{cm}^2)(\text{seg})}$$

3. *Dosis de radiación.* Las dosificaciones de radiación se expresan en función de la energía absorbida por unidad de volumen. Para calcular dosificaciones es necesario conocer la densidad de flujo de radiación y la capacidad de los medios absor-

bentes para captar energía a partir de la densidad de flujo. Por consiguiente, es preciso caracterizar tanto la densidad de flujo como su efecto sobre el absorbedor.

La unidad básica en radiología, el röntgen, se basa en la capacidad de la radiación atómica para ionizar el aire. Se define como la densidad de flujo de radiación que da lugar a iones con una carga de 1 ues en 0,001293 g de aire seco a 0 °C y 1 atm. Puesto que la energía necesaria para producir iones en aire es conocida, el röntgen, en unidades de energía, equivale a 83,8 ergios/g de aire.

Distintos materiales poseen diferentes coeficientes de absorción; por consiguiente, la misma densidad de flujo que genera 83,8 erg/g de aire puede transferir más o menos energía a otros medios. Resulta, por tanto, que el röntgen es una mala elección como unidad fundamental, como lo es el *equivalente físico röntgen*, efr, que es la energía depositada en un gramo de material por la misma densidad de flujo que depositaría 83,8 erg/g de aire. En cierto sentido, el rep es análogo al *equivalente humano röntgen*, rem, una unidad física sanitaria, que es un índice de la acción biológica:

dosis biológica en rem = (dosis física en röntgen) (eficacia biológica relativa)

Esta unidad es importante en radiología puesto que 1 röntgen de partículas alfa puede ser considerablemente más letal para el hombre que 1 röntgen de rayos gamma.

La unidad más conveniente para caracterizar la dosis absorbida es el rad, que es simplemente 100 erg/g. En la Tabla 2.9-1 se indican las relaciones entre rad, röntgen y otras unidades de radiación.

TABLA 2.9-1

FACTORES DE CONVERSIÓN PARA UNIDADES DE RADIACIÓN

Energía	
ergio	$= 2{,}389 \times 10^{-8}$ cal
rad	= 100 erg/g
röntgen	= 83,8 erg/g de aire
electrón voltio	$= 1{,}6 \times 10^{-12}$ erg
Potencia	
curio	$= 3{,}7 \times 10^{10}$ desintegraciones/seg
erg/seg	$= 10^{-7}$ watios
MeV curio[a]	$= 5{,}92 \times 10^{-3}$ watios

[a] Se supone que hay un MeV de energía relacionada con cada desintegración.

EJEMPLO 2.9-2. Se considera la posibilidad de esterilizar por radiación 5.10^6 kg de un determinado material por año. Si se necesita una dosis de 2,5 Mrad, ¿cuál será el coste relativo del cobalto-60 y un acelerador lineal? El cobalto-60 cuesta a 50 centavos/curio y el acelerador 5000 $/kW. Supóngase que el cobalto-60 se

utiliza unas 8000 horas al año, el acelerador 4000 horas al año, y que el rendimiento de utilización de la radiación es del 30 % en ambos casos.

Solución. Base: 5×10^6 kg/año a $2,5 \times 10^6$ rad.

(*a*) Acelerador

$$\frac{2,5 \times 10^6\ \text{rad}}{} \left| \frac{1000\ \text{g}}{\text{kg}} \right| \frac{5 \times 10^6\ \text{kg}}{\text{año}} \left| \frac{\text{año}}{4000\ \text{h}} \right| \frac{100\ \text{erg}}{\text{g rad}} \left| \frac{\text{h}}{3600\ \text{seg}} \right| \frac{10^{-7}\,(\text{wat})\,(\text{seg})}{\text{erg}}$$

$$= 8680\ \text{watios}$$

$$\text{coste} = \frac{(8,68)\ (5000)}{0,3} = 144.670\ \$$$

(*a*) Cobalto. En este caso son 2,5 MeV de radiación gamma procedente de la desintegración nuclear; por tanto,

$$\frac{1000\ \text{g}}{\text{kg}} \left| \frac{2,5 \times 10^6\ \text{rad}}{} \right| \frac{100\ \text{erg}}{\text{g rad}} \left| \frac{5 \times 10^6\ \text{kg}}{\text{año}} \right| \frac{\text{año}}{8000\ \text{h}} \left| \frac{\text{h}}{3600\ \text{seg}} \right|$$

$$\frac{(\text{curio})(\text{seg})}{3,7 \times 10^6\ \text{desintegraciones}} \left| \frac{\text{desintegraciones}}{2,5 \times 10^6\ \text{eV}} \right| \frac{\text{eV}}{1,6 \times 10^{-12}\ \text{erg}}$$

$$= 2,93 \times 10^5\ \text{curios}$$

$$\text{coste} = \frac{2,93 \times 10^5\ (0,5)}{0,3} = 488.300\ \$$$

2.10 UNIDADES DE INGENIERÍA QUÍMICA

Las dos características fundamentales de las unidades de ingeniería química son:

1. La frecuente especificación del peso en función de moles.
2. La necesidad de caracterizar las contribuciones individuales de los componentes de una corriente que consiste en una mezcla de productos químicos.

2.11 UNIDADES MOLARES Y PESOS MOLECULARES

Un mol de material es la cantidad de sustancia cuyo peso es numéricamente igual a su peso molecular. El mol-gramo no es igual a la libra-gramo, sino que la relación entre ambos es la misma que entre el gramo y la libra:

$$\text{mol-g} = \frac{\text{masa en gramos}}{\text{peso molecular}} = \frac{\text{mol-lb}}{} \left| \frac{454\ \text{g}}{\text{lb}} \right. \qquad (2.1[illegible])$$

Existen ciertas complicaciones bien conocidas por lo que respecta a la base de referencia para los pesos atómicos. En este libro se utiliza la escala del oxígeno = 16.

Cuando se trata de mezclas de sustancias químicas cuyas composiciones no varían, resulta conveniente asignar un peso molecular medio a las mezclas. El aire, por ejemplo, es una mezcla de este tipo.

EJEMPLO 2.11-1. Suponiendo que el aire es una mezcla de 21 moles % de oxígeno y 79 moles % de nitrógeno, ¿cuál es su peso molecular medio?

Solución. Base: 1 mol-kg de aire.[1]

$$\text{peso del oxígeno} = \frac{0{,}21 \text{ mol de } O_2}{\text{mol de aire}} \left| \frac{1 \text{ mol de aire}}{} \right| \frac{32 \text{ lb } O_2}{\text{mol}}$$

$$= 6{,}72 \text{ lb}$$

$$\text{peso del nitrógeno} = (0{,}79)(1)(28) = 22{,}12 \text{ lb}$$

$$\text{peso molecular} = \text{peso total/número de moles} = 28{,}84$$

2.12 UNIDADES DE CONCENTRACIÓN PARA MEZCLAS GASEOSAS

Avogadro encontró que, en igualdad de condiciones de presión, volumen y temperatura, todos los gases contienen el mismo número de moléculas. Esto, como fácilmente puede verse, permite, para el caso de gases ideales, sustituir fracciones en volumen o presiones parciales por fracciones molares.

Para una mezcla de gases ideales[2]

$$PV = nRT \tag{2.12-1}$$

Las unidades de la constante R, que de acuerdo con la ley de Avogadro es la misma para todos los gases, depende de la elección de unidades para P, V y T. En el Apéndice se incluye una tabla con los valores correspondientes. En cualquier sistema consistente de unidades, en condiciones normales (CN) de 1 atm y 0 °C, 1 mol-g ocupa 22400 cm^3 y 1 mol-lb ocupa 359 ft^3,

$$V = \frac{nRT}{P} = 1 \text{ mol-lb} \left| \frac{0{,}7302 \text{ (ft}^3\text{)(atm)}}{(°\text{R})(\text{mol-lb})} \right| \frac{492 \text{ °R}}{1 \text{ atm}}$$

$$= 359 \text{ ft}^3$$

$$= \frac{1 \text{ mol-g}}{} \left| \frac{82{,}06 \text{ (cm}^3\text{)(atm)}}{(°\text{K})(\text{mol-g})} \right| \frac{273 \text{ °K}}{1 \text{ atm}} = 22400 \text{ cm}^3$$

Si el gas no se encuentra en condiciones normales, o si hay más o menos de

[1] Para el tratamiento sobre bases de cálculo y técnicas de resolución de problemas, véanse las Secciones 6.3 y 6.14.

[2] En los capítulos posteriores se consideran las leyes de los gases ideales.

1 mol, ocupará un volumen mayor o menor, de acuerdo con la Ec. (2.12-2), donde los subíndices 1 y 0 se refieren a las condiciones inicial y final

$$\frac{V_1}{V_0} = \frac{n_1}{n_0}\left|\frac{P_0}{P_1}\right|\frac{T_1}{T_0} \tag{2.12-2}$$

Se puede demostrar fácilmente que la ley de Avogadro permite sustituir fracciones en volumen por fracciones molares en una mezcla. Consideremos una mezcla de dos gases A y B, a la temperatura T. Sean n_A los moles de A y n_B los moles de B. La mezcla, según se observa en la Fig. 2.12-1*a* contiene $n = n_A + n_B$ moles totales, con un volumen total V a la presión P. Para el recipiente

$$PV = nRT \tag{2.12-3}$$

Separemos ahora los gases A y B mediante la aplicación de una fuerza hipotética e introduzcamos una membrana de separación entre las moléculas A y B, según se representa en la Fig. 2.12-1*b*, donde V_A y V_B son los volúmenes individuales ocupados por los componentes A y B a los mismos valores de T y P que antes de la separación. Puesto que los componentes individuales siguen las leyes de los gases ideales,

$$PV_A = n_ART \tag{2.12-4}$$

$$PV_B = n_BRT \tag{2.12-5}$$

Dividiendo la Ec. (2.12-3) por las Ecs. (2.12-4) y (2.12-5), puesto que R es una constante universal, se obtiene

$$\frac{V_A}{V} = \frac{n_A}{n} = y_A$$

y

$$\frac{V_B}{V} = \frac{n_B}{n} = y_B$$

de forma que

$$V_A + V_B + \cdots V_i = (y_A + y_B + \cdots y_i)V = V \tag{2.12-6}$$

La Ec. (2.12-6) se conoce como ley de Amagat o de Leduc de los volúmenes aditivos.

Siguiendo el mismo método se puede deducir la ley de Dalton de las presiones parciales. En la Fig. 2.12-1*c* se representan dos manómetros conectados al recipiente, y cuyas lecturas son p_A y p_B, respectivamente. El manómetro que registra p_A, la presión parcial de A, está conectado al recipiente a través de una membrana semi-

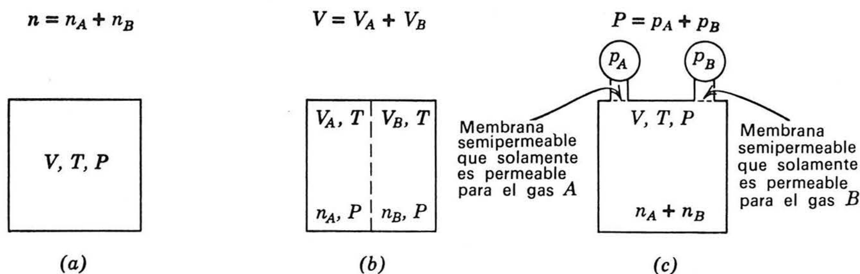


Fig. 2.12-1 Mezcla de los gases A y B en un recipiente de volumen V a la temperatura T

permeable que permite solamente el paso de las moléculas A; análogamente, el manómetro cuya lectura es p_B está provisto de una membrana que solamente permite el paso de las moléculas B. Puesto que la presión es la fuerza/unidad de área, debida a las colisiones moleculares con las paredes del recipiente, la presión total, P, que es una medida de las colisiones totales, tiene que ser igual a la suma de p_A y p_B. La ley de Dalton se deduce de forma inmediata

$$p_A V = n_A RT \tag{2.12-7}$$
$$p_B V = n_B RT \tag{2.12-8}$$

Dividiendo las Ecs. (2.12-7) y (2.12-8) por la (2.12-3), resulta

$$\frac{p_A}{P} = \frac{n_A}{n} = y_A$$

y

$$\frac{p_B}{P} = \frac{n_B}{n} = y_B \qquad (2.12\text{-}9)$$

con lo que

$$p_A + p_B + \cdots p_i = (y_A + y_B + \cdots y_i)P = P \qquad (2.12\text{-}9)$$

EJEMPLO 2.12-1. Una mezcla gaseosa que contiene 8 kg de O_2 y 14 kg de N_2 está confinada en un cilindro de 1 m³ de volumen a la temperatura de 27 °C. Suponiendo que la mezcla se comporta como un gas ideal, calcúlese:

(*a*) La fracción molar de O_2
(*b*) La presión total del sistema.
(*c*) La presión parcial de O_2.
(*d*) El volumen ocupado por el O_2.

Solución.

(*a*) Los moles totales son

$$n_{O_2} + n_{N_2} = 8/16 + 14/28 = 1/2 + 1/2 = 1$$

Fracción molar de $O_2 = 0,5$

(*b*) $PV = nRT$

$$P = \frac{1 \text{ mol-kg}}{} \left| \frac{0,08206 \text{ (atm)(m}^3)}{(\text{mol-kg})(°\text{K})} \right| \frac{300 \text{ °K}}{1 \text{ m}^3} = 24,6 \text{ atm}$$

Otra forma de obtener este resultado consiste en tener en cuenta que, a 1 atm y 0 °C, 1 mol-kg ocupa 22,4 m³. Utilizando este número y la ecuación

$$\frac{P_1 V_1}{RT_1} = \frac{P_2 V_2}{RT_2}$$

se obtiene

$$\frac{22,4}{} \left| \frac{300}{273} \right. = 24,6 \text{ atm}$$

(*c*) $p_{O_2} = y_{O_2} P = (0,5)(24,6) = 12,3$ atm

Ésta es la presión que ejercería el O_2 si él solo ocupase el m³ de volumen a la temperatura de 27 °C.

(*d*) $V_{O_2} = y_{O_2} V = (0,5)(1) = 0,5$ m³

que es el volumen que ocuparía el 0_2 si estuviese él solo a la temperatura y presión de la mezcla.

EJEMPLO 2.12-2. Un astronauta inhala, por término medio, 246 lb de aire y exhala 224 lb de aire, 2,16 lb de H_2O y 16,6 lb de CO_2 al día, y puede respirar sin peligro gases que contengan de 20 a 100 % en volumen de oxígeno.

La cabina de la nave espacial *Goldplate II* tiene un volumen libre de 150 ft³ y está inicialmente llena de oxígeno puro a una presión de 400 mm y a una temperatura de 20 °C. Durante el vuelo, la temperatura se mantiene a 20 °C y el agua es absorbida por un desecante.

(*a*) ¿Cuánto tiempo puede resistir un astronauta sin necesidad de un suministro exterior de oxígeno?

(*b*) ¿Cuál es la presión total, así como las presiones y volúmenes parciales de CO_2 y O_2 al final de la misión?

Solución. Base: 150 ft³ de O_2 a 400 mm y 20 °C. Moles de gas en CN,

$$n_0 = \frac{150 \text{ ft}^3}{} \left| \frac{\text{mol}}{359 \text{ ft}^3} \right. = 0,418$$

Aplicando las correcciones de temperatura y presión,

$$n_1 = \frac{n_0}{} \left| \frac{P_1}{P_0} \right| \frac{T_0}{T_1} = \frac{0.418}{} \left| \frac{400}{760} \right| \frac{273}{293} = 0.206 \text{ moles}$$

(*a*) Sea x = días de operación

$$\text{moles de } CO_2 \text{ producidos} = \frac{16{,}6x}{44} = 0{,}377x \text{ moles}$$

$$\text{moles de } H_2O \text{ producidos} = \frac{2{,}16x}{18} = 0{,}122x \text{ moles}$$

$$\text{moles totales de } O_2 \text{ consumidos} = 0{,}061x + 0{,}377x = 0{,}438x$$

La concentración de O_2 es del 20 % en volumen cuando

$$\frac{\text{moles de } O_2 \text{ presentes}}{\text{moles totales de gas}} = \frac{\text{moles iniciales de } O_2 - \text{moles de } O_2 \text{ consumidos}}{\text{moles totales de gas}} = 0{,}2$$

$$\frac{0{,}206 - 0{,}438x}{(0{,}206 - 0{,}438x) + 0{,}377x} = 0{,}2$$

$$x = 0{,}387 \text{ días} = 9{,}3 \text{ horas}$$

(*b*) El número total de moles al final de la misión será:

$$\text{moles de } O_2 = 0{,}206 - (0{,}438)(0{,}387) = 0{,}036$$
$$\text{moles de } CO_2 = (0{,}387)(0{,}377) = 0{,}145$$
$$\text{moles totales} = 0{,}181$$

$$\text{presión de la cabina} = \frac{0{,}181}{0{,}206} \left| \frac{400}{} \right. = 351 \text{ mm}$$

Presiones parciales:

$$p_{O_2} = (0{,}2)(351) = 70{,}2 \text{ mm}$$
$$p_{CO_2} = (0{,}8)(351) = 280{,}8 \text{ mm}$$

Volúmenes:

$$V_{O_2} = (0{,}2)(150) = 30 \text{ ft}^3$$
$$V_{CO_2} = (0{,}8)(150) = 120 \text{ ft}^3$$

2.13 UNIDADES DE CONCENTRACIÓN PARA LÍQUIDOS

Los conceptos de fracciones de masa y molar, densidad relativa, y densidad son familiares para el alumno. Las Ecs. (2.13-1) a (2.13-16) corresponden a algunas de las relaciones más frecuentes para una mezcla binaria de los componentes *A* y *B*, utilizándose la siguiente nomenclatura:

$\sum m_i$ = peso total del sistema
m_A = peso del componente *A*

MW_A = peso molecular de A
V = volumen total
V_A = volumen del componente A puro
ρ = densidad, masa por unidad de volumen
v = volumen por mol
dens. rel. = densidad relativa, relación entre la densidad de una sustancia y la del agua a una temperatura determinada (adimensional).

Ecuaciones de concentración para el componente A:

$$\text{fracción en peso} = m_A/\sum m_i \quad (2.13\text{-}1)$$

$$\text{fracción en volumen} = V_A/V \quad (2.13\text{-}2)$$

$$\text{fracción molar} = \frac{m_A/\text{MW}_A}{\sum(m_i/\text{MW}_i)} \quad (2.13\text{-}3)$$

$$\text{molalidad} = \frac{m_A/\text{MW}_A}{1000 \text{ g de disolvente}} \quad (2.13\text{-}4)$$

$$\text{molaridad} = \frac{m_A/\text{MW}_A}{1000 \text{ cm}^3} \quad (2.13\text{-}5)$$

$$\text{densidad} = m_A/V_A \quad (2.13\text{-}6)$$

2.14 CORRELACIONES EMPÍRICAS PARA CONCENTRACIONES

La densidad de una mezcla es función de la concentración, y, por tanto, es posible correlacionar las propiedades de mezclas con su densidad. Con este fin se utilizan numerosas escalas especiales de densidades relativas, especialmente en el dominio del petróleo. La más frecuente es la escala API:

$$^\circ\text{API} = \frac{141{,}5}{\text{dens. rel. } 60^\circ \text{ F}/60^\circ \text{ F*}} - 131{,}5 \quad (2.14\text{-}1)$$

La Fig. 2.14-1, que representa la relación entre peso molecular, temperatura de ebullición, temperatura crítica y densidad relativa para el petróleo, indica como se pueden relacionar las propiedades de una mezcla con la densidad.

En la industria se utilizan ampliamente otras escalas de densidad relativa, tales como las de Beaumé, Brix y Twadell.

EJEMPLO 2.14-1. Cincuenta gramos de una fracción de petróleo, A, que tiene una temperatura de ebullición de 200 °F y densidad de 74 °API se mezcla con 50 g de otra fracción de 37 °API y temperatura de ebullición 825 °F. ¿Cuáles son las fracciones molar y en volumen de A, suponiendo que los volúmenes son aditivos?

* Densidad a 60 °F con relación al agua a 60 °F.

Solución. Base: 50 g de A y 50 g de B. Según (2.14-1),

$$\text{dens. rela.} = \frac{141{,}5}{°\text{API} + 131{,}5}$$

densidad relativa de la fracción $A = 0{,}688$
densidad relativa de la fracción $B = 0{,}840$

De acuerdo con la Fig. 2.14-1,

MW de la fracción $A = 100$
MW de la fracción $B = 500$

$$\text{Fracción molar de } A = \frac{50/100}{50/100 + 50/500} = 0{,}834$$

$$\text{Fracción en volumen de } A = \frac{\dfrac{1\ \text{cm}^3}{0{,}688\ \text{g}_A}\Big|\dfrac{50\ \text{g}_A}{}}{\dfrac{1\ \text{cm}^3}{0{,}688\ \text{g}_A}\Big|\dfrac{50\ \text{g}_A}{} + \dfrac{1\ \text{cm}^3}{0{,}840\ \text{g}_B}\Big|\dfrac{50\ \text{g}_B}{}}$$

$$= 0{,}549\ \text{cm}^3{}_A/\text{cm}^3$$

2.15 PROPIEDADES PARCIALES MOLARES

Cuando a 1 kg de agua se adiciona 1 kg de sulfato de magnesio se obtiene una mezcla que pesa 2 kg. Sin embargo, no existe una ley de conservación equivalente con respecto a algunas otras propiedades. Por ejemplo, cuando se añaden 10 cm³ de Mg_2SO_4 a 100 cm³ de agua, la mezcla que resulta ocupa menos de 100 cm³.

Para caracterizar matemáticamente las propiedades no aditivas de las mezclas, se define una *propiedad parcial.* Así, por ejemplo, el volumen parcial molar del componente i es la variación del volumen total de solución que se produce en la adición del componente i, para unas condiciones de concentración, temperatura y presión, especificadas:

$$\bar{v}_i = \left(\frac{\partial V}{\partial n_i}\right)_{P,T,n_j\ldots} \tag{2.15-1}$$

siendo $\bar{v}_i$ = volumen parcial molar del componente i.

La derivada parcial $(\partial V/\partial n_i)$ se puede medir experimentalmente observando la variación de volumen de un sistema tan grande que la adición de 1 mol del componente i no produzca variación de composición.

Existen numerosos métodos para obtener propiedades parciales molares:

1. *Método analítico.* Si los datos se pueden expresar en la forma funcional se puede obtener por diferenciación parcial.

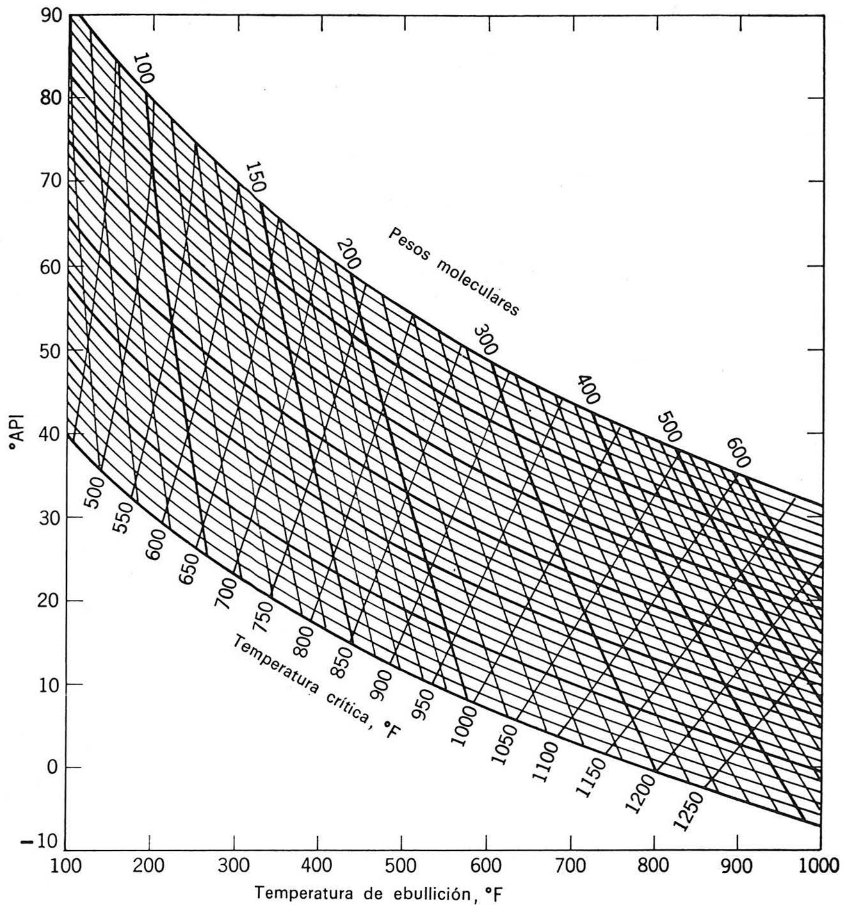


Fig. 2.14-1 Propiedades de las fracciones de petróleo.

2. *Método de las pendientes.* Una tangente de la curva de V, volumen total, frente a n_i, representa el volumen parcial molar en el punto correspondiente.

3. *Método de las ordenadas.* Si el volumen molar v se representa frente a la fracción molar del componente 2 de una mezcla binaria, una tangente a la curva en un punto corta a la ordenada $x_1 = 1$ en $\bar{v}_1$ y a la ordenada $x_2 = 1$ en $\bar{v}_2$ (véase la Fig. 2.15-1). Resultados análogos se obtienen representando el volumen específico frente a la fracción en peso. De esta forma se obtiene el volumen específico parcial, que, multiplicado por el peso molecular, da el volumen parcial molar.

Las propiedades parciales de los componentes se pueden relacionar con las

propiedades totales. Puesto que V es una función continua unívoca de la variable independiente n_i, los moles del componente i,

$$dV = \frac{\partial V}{\partial n_1} dn_1 + \frac{\partial V}{\partial n_2} dn_2 + \frac{\partial V}{\partial n_3} dn_3 \cdots \tag{2.15-2}$$

Combinando las Ecs. (2.15-2) y (2.15-1), se obtiene

$$dV = \bar{v}_1\, dn_1 + \bar{v}_2\, dn_2 + \bar{v}_3\, dn_3 \tag{2.15-3}$$

Para composición constante, $\bar{v}$ no es función de los moles totales sino exclusivamente de la composición, de forma que se puede integrar para obtener

$$V = \bar{v}_1 n_1 + \bar{v}_2 n_2 + \bar{v}_3 n_3 \tag{2.15-4}$$

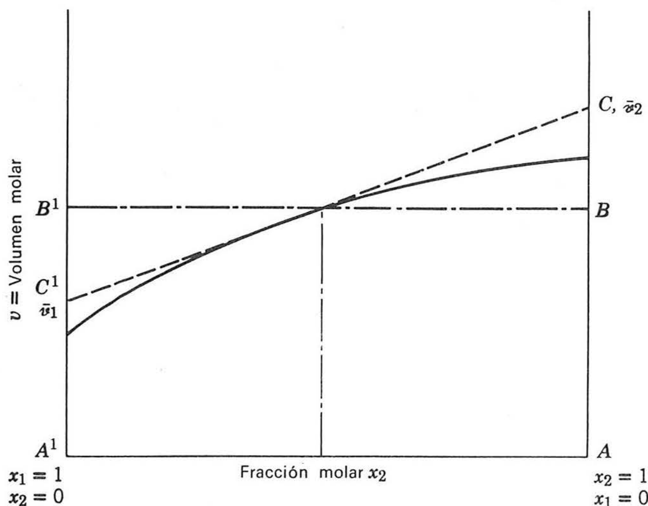


Fig. 2.15-1 Método de las intersecciones de la tangente.

EJEMPLO 2.15-1. La densidad de las soluciones de metanol y agua a 20 °C es:

CH_3OH, peso %	0	20	40	60	80	100
Densidad, g/cm³	0,9982	0,9666	0,9345	0,8946	0,8469	0,7917

Utilizando el método de las intersecciones de la tangente, calcular el volumen específico parcial de metanol y agua, en cm³/g, para una solución del 50 % en peso de metanol.

Con los volúmenes parciales obtenidos, calcular el volumen de una solución del 50 % y comparar el resultado con el valor experimental de 1,0910 cm³/g.

Solución. Base: 1 g de solución. Los datos se representan en la Fig. 2.15-2 como volumen específico, en cm³/g, frente a % en peso de metanol.

$$\text{Volumen específico parcial } (H_2O) = B = 0{,}972$$
$$\text{Volumen específico parcial } (CH_3OH) = D = 1{,}212$$

$$V = (0{,}5)(1{,}212) + (0{,}5)(0{,}972) = 1{,}0920$$

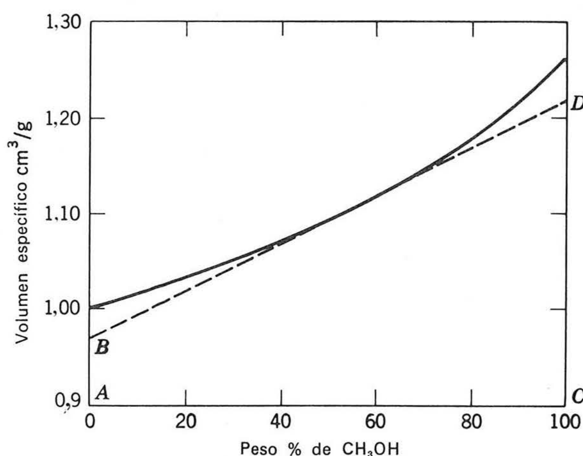


Fig. 2.15-2 Solución del Ej. 2.15-1.

2.16 NATURALEZA DIMENSIONAL DE LAS LEYES FÍSICAS FUNDAMENTALES

Una ley fundamental se puede describir en función de variables naturales, de forma que las ecuaciones basadas en leyes físicas tienen que ser dimensionalmente consistentes. Por ejemplo, la ley de Newton establece que la variable natural F/Ma es adimensional. Esta hipótesis se puede utilizar para deducir relaciones entre variables.

Por ejemplo, el flujo de un fluido viscoso en un tubo puede admitirse que es una función de la viscosidad, la sección circular transversal y la caída de presión por unidad de longitud (gradiente de presión). Las variables físicas y sus fórmulas dimensionales son:

Variable física	*Dimensiones*
Flujo volumétrico, Q	L^3t^{-1}
Gradiente de presión, $\nabla P = \Delta P/L$	$L^{-2}Mt^{-2}$
Radio del tubo, R	L
Coeficiente de viscosidad, μ	$L^{-1}Mt^{-1}$

Para obtener una agrupación adimensional, es decir, una ley natural que rija el fenómeno, expresamos las variables dependientes como un producto de potencias de las variables independientes

$$Q = k\nabla P^a R^b \mu^c \tag{2.16-1}$$

siendo k una constante adimensional. La ecuación dimensional es

$$L^3t^{-1} = (L^{-2}Mt^{-2})^a(L)^b(L^{-1}Mt^{-1})^c \tag{2.16-2}$$

Igualando los exponentes de las mismas dimensiones, se obtiene

$$L: \quad 3 = -2a + b - c \tag{2.16-3}$$

$$M: \quad 0 = a + c \tag{2.16-4}$$

$$t: \quad -1 = -2a - c \tag{2.16-5}$$

La solución de estas ecuaciones es $a = 1$, $b = 4$ y $c = -1$, por tanto,

$$Q = \frac{k\Delta PR^4}{L\mu} \tag{2.16-6}$$

que es la bien conocida ecuación de Poiseuille.

En el ejemplo siguiente se abordan algunas de las dificultades que se presentan en la aplicación de esta técnica.

EJEMPLO 2.16-1. Obtener una relación entre el flujo volumétrico, de un fluido viscoso en un tubo, suponiendo que el flujo es una función de la velocidad así como del radio del tubo, la viscosidad y el gradiente de presión.

Solución. La Ec. (2.16-1) se transforma ahora en

$$Q = k\nabla P^a R^b \mu^c \mathcal{V}^d \tag{2.16-7}$$

y la Ec. (2.16-2) en

$$L^3t^{-1} = (L^{-2}Mt^{-2})^a(L)^b(L^{-1}Mt^{-1})^c(Lt^{-1})^d \tag{2.16-8}$$

Por tanto

$$L: \quad 3 = -2a + b - c + d \tag{2.16-9}$$

$$M: \quad 0 = a + c \tag{2.16-10}$$

$$t: \quad -1 = -2a - c - d \tag{2.16-11}$$

Ahora hay más incógnitas que ecuaciones, de forma que es preciso obtener la solución en función de una de las incógnitas. Eligiendo a, se obtiene $c = -a$, $d = 1 - a$ y $b = 2 + 2a$. Por tanto,

$$Q = k(\nabla P)^a R^{2a+2} \mu^{-a} \mathcal{V}^{1-a} = k\left(\frac{\nabla PR^2}{\mu\mathcal{V}}\right)^a R^2\mathcal{V} \tag{2.16-12}$$